Alexandru Lupan
Adrian M.V. Brânzanic
Radu Silaghi-Dumitrescu

Elemente de chimie computațională



Presa Universitară Clujeană

Alexandru Lupan, Adrian M.V. Brânzanic,

Radu Silaghi-Dumitrescu

Elemente de chimie computațională

PRESA UNIVERSITARĂ CLUJEANĂ

2024

Referenți științifici:

Prof. univ. dr. Gabriela Nemes
Conf. dr. Gabriel Katona

ISBN 978-606-37-2255-4

This work is licensed under a CC BY-NC-ND 4.0 license.
(Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International).

To learn more about the CC licensing, please visit
https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/deed.en

Universitatea Babeș-Bolyai
Presa Universitară Clujeană
Director: Codruța Săcelean
Str. B.P. Hasdeu nr. 51
400371 Cluj-Napoca, România
Tel. (+40)-744-687.884
E-mail: editura@editura.ubbcluj.ro
http://www.editura.ubbcluj.ro/

Cuprins

1. Introducere – concepte de bază[1]

Volumul de față este o extensie a unui set de materiale inițiat sub îndrumarea profesorului Ioan Silaghi-Dumitrescu la Universitatea Babeș-Bolyai. Foștii lui studenți și colaboratori, reuniți în lucrul la această carte, aduc (și) pe această cale un omagiu mentorului care i-a părăsit prematur. Autorii mulțumesc de asemenea colegilor Oxana Jeman și Zsolt-Attila Kun pentru sprijin în redactarea materialului.

1.1. Chimie computațională, chimie teoretică, modelare moleculară

Volumul de față se concentrează pe metodele care folosesc calculatorul pentru a simula substanțele chimice și proprietățile acestora. Definim acest domeniu ca „chimie computațională”. Chimia computațională necesită o cunoaștere corectă și complexă a principiilor care guvernează structura și proprietățile substanțelor, din trei motive: (1) rezultatele oferite de calculator asupra moleculelor desenate de noi pe ecran vor avea sens/utilitate numai în măsura în care punctele de plecare pe care le-am oferit au avut sens; (2) alegerea algoritmilor de calcul și interpretarea rezultatelor depind de detalii care țin de reguli de bază din chimie și fizică, în special de chimie teoretică și cuantică, sau mai în general de chimie fizică; (3) pentru cei interesați nu doar de utilizarea unor pachete de software gata scrise ci și de dezvoltarea de metode sau algoritmi de calcul, cunoașterea principiilor după care operează acei algoritmi este esențială – iar acei algoritmi fac apel la elemente de bază ale chimiei teoretice și/sau cuantice (ex., ecuația lui Schrödinger).

Cum chimia computațională operează doar pe calculator, fără experimente în laborator, i se asimilează adesea titlul de „chimie teoretică”. Trebuie subliniat însă că termenul de chimie teoretică descrie în general multe alte aspecte ale chimiei – și că o bună parte a teoreticienilor chimiei nu folosesc și nu au folosit calculatorul pentru a rezolva problemele de cercetare științifică pe care și le-au propus. În același timp, chimia computațională este azi atât de accesibilă încât o folosesc mulți specialiști în chimie experimentală, fără a se autointitula „teoreticieni” și fără a fi experți în aspecte de teorie din chimia cuantică sau chimia fizică.

Pentru a pune lucrurile în context, vom sublinia că în general definim „teoria” ca fiind un set de reguli postulate/propuse/presupuse a guverna un sistem. Teoriile au în general

[1] Acest capitol preia/reiterează pasaje expuse și în volumul „Metalele în sistemele vii – ediția II” (R. Silaghi-Dumitrescu et al, PUC Cluj-Napoca, 2023)

expresii cantitative (ex., $E=mc^2$, or $F=kq_1q_2/r^2$), ceea ce permite testarea experimentală/empirică a domeniului de condiții în care teoria este valabilă/aplicabilă. Acest aspect cantitativ este esențial, întrucât o teorie care nu poate fi supusă unor astfel de teste este în mare măsură inutilă. Unele teorii primesc titlul onorific de „legi" – ex., „legea lui Coulomb, descrisă de ecuația $F=kq_1q_2/r^2$. Este important să notăm diferența dintre astfel de legi și cele din domeniul juridic: dacă legile juridice sunt decise de oameni/societate ca o formă de alegere conștientă a direcției în care ar trebui să se îndrepte lumea/societatea umană, „legile" științifice sunt simple constatări descriptive sau interpretări ale modului în care funcționează lumea. Legile care decid viteza maximă a mașinilor pe autostradă pot fi modificate printr-un vot al Parlamentului, dar Legea lui Coulomb ar fi mai dificil de modificat printr-un astfel de vot.[1]

Teoriile tind să aibă ca obiectiv o aplicabilitate cât mai generală/largă. Uneori însă acest fapt le face prea vagi și prea puțin aplicabile la situații concrete din viața de zi cu zi. În acest context definim „modelele" – ca încercări de particularizare și simplificare a unei teorii cu scopul de a o face mai ușor de aplicat în probleme concrete. Adesea, simplificarea adusă prin modele implică și introducerea de constante deduse pe cale empirică. În astfel de situații e esențial să fim conștienți de sursa acelor constante empirice, pentru a înțelege mai bine domeniul pe care acel model este aplicabil. Spre exemplu, un program de calculator antrenat să descrie doar molecule cu legături carbon-carbon și carbon-hidrogen nu va fi util pentru a descrie o moleculă cu legături carbon-carbon duble sau aromatice precum benzenul.

Chimia computațională apelează la modele pe calculator ale moleculelor (sau părților acestora, inclusiv ioni, atomi etc) și/sau ansamblurilor de molecule. În acest sens, se folosește adesea și termenul de „modelare moleculară" pentru a descrie aceste eforturi. Vom nota însă că modelarea moleculelor nu e nevoie să apeleze la calculator; pentru probleme simple (și acest lucru s-a întâmplat în special în zorii chimiei teoretice și până spre finalul secolului XX) problemele de modelare moleculară se pot rezolva cu creionul, hârtia și eventual un set de piese de plastic/lemn de tip lego. În acest context, pentru o parte a specialiștilor termenul de modelare moleculară tinde să fie preferat pentru a descrie astfel de cazuri în care accentul este pe utilizarea de „modele", adică de simplificări cât mai simple – ca de exemplu mecanica moleculară, în care atomii sunt aproximați ca sfere rigide iar legăturile chimice ca resorturi elastice, ignorându-se existența electronilor, nucleelor, orbitalilor etc.[1]

Vom întâlni așadar în chimia computațională grupuri diverse de cercetători, de la utilizatorii ocazionali care au cu totul altă specialitate și folosesc elemente de bază ale chimiei computaționale ca o unealtă de rutină asemeni spectroscopiei IR sau RMN, la utilizatori specializați care pot rezolva probleme mai neobișnuite cu ajutorul chimie computaționale (și

pentru aceasta au cunoștințe mai avansate de chimie teoretică și de informatică), la cei specializați în crearea sau modificarea de metode – și care vor avea ca principală specializare fie chimia teoretică fie informatica fie ambele.

Am folosit mai sus expresia „unealtă de rutină asemeni spectroscopiei IR sau RMN"; prin aceasta, subliniem că azi chimia computațională nu mai este o simplă „teorie" care poate cel mult să „confirme experimentul", ci este o unealtă standard de laborator/cercetare care, atunci când este aplicată corect, poate fi privită cu același statut ca unele dintre metodele experimentale clasice. Desigur, la fel ca oricare dintre celelalte metode, precum IR sau RMN, chimia computațională poate fi folosită și greșit sau superficial sau ineficient – iar acest lucru în cazul ei se va vedea mult mai des sau mai ușor decât în cazul metodelor experimentale propriu-zise. Astfel, un aparat RMN costă azi sute de mii de euro iar operarea lui este de asemenea extrem de scumpă, ceea ce face ca utilizatorii lui să fie foarte atent selectați și instruiți și prin urmare calitatea și sensul rezultatelor sunt atent gândite și verificate; în schimb, pentru a face calcule simple pe modele de molecule azi nu doar că sunt suficiente programe gratuite care rulează pe calculatoare standard, ci, mai mult, se pot efectua calculele online fără a mai avea la îndemână nici măcar propriul calculator. În acest fel, chimia computațională este într-un sens excesiv de accesibilă și mult mai ușor de abuzat, comparativ cu metodele de analiză tradiționale. Totuși, atunci când este corect făcută (și subliniem acest lucru pentru că din păcate el nu este azi norma), autorii acestui text preferă să descrie chimia computațională ca o metodă ce poate fi privită pe picior de egalitate cu alte metode de analiză (precum spectroscopia IR sau cea RMN) – și că se poate inclusiv folosi termenul de „experiment computațional".

1.2. Peisajul chimiei computaționale

Până de curând chimia era văzută ca o știință experimentală; nici o moleculă nu putea fi investigată până când nu era sintetizată sau descoperită în natură. Chimia computațională nu necesită tehnici de sinteză, separare și măsurători spectrometrice. Prin folosirea computerelor tot mai performante dotate cu programe din ce în ce mai sofisticate este posibil studiul moleculelor, al intermediarilor reactivi și al stărilor de tranziție, neizolabile din punct de vedere experimental. Experiența a demonstrat că rezultatele obținute prin calcule adecvate sunt de încredere chiar și în absența unei verificări experimentale. Se pot prezice, cu diverse grade de încredere, orice proprietăți ale unei molecule sau ale unor ansambluri de molecule: structura la nivel atomic, reactivitatea/stabilitatea, culoarea, starea de agregare, proprietățile spectroscopice de orice tip (ex., UV-vis, IR, RMN), conductivitatea electrică, rezistența mecanică etc. Pentru studiul computațional chimiștii au la dispoziție cinci mari clase de metode teoretice.

Mecanica moleculară (MM) se bazează pe modelul "ball-and-stick" ce privește molecula ca o colecție de atomi priviți ca sfere rigide și uniți prin resorturi elastice, sistemul fiind supus legilor mecanicii clasice. Dacă se cunosc lungimile legăturilor și ale unghiurilor dintre ele, precum și energia necesară alungirii și comprimării legăturilor, se poate calcula energia acestui ansamblu; schimbând geometria până la găsirea celei mai scăzute energii ceea ce ne permite sa facem o optimizare a geometriei adică să calculăm geometria moleculei. Mecanica moleculară se bazează pe parametri empirici (denumiți generic „câmpuri de forțe"; mecanica moleculară este în general privită atunci ca o metodă de tip empiric), derivați din observații experimentale sau din calcule teoretice mai avansate, despre tăria legăturilor chimice (elasticitatea resorturilor care aproximează legăturile chimice), razele sferelor rigide care aproximează fiecare atom, unghiurile de legătură preferate de către fiecare atom etc. Rezultatele pot fi precise pentru sistemele cu structuri apropiate de cele folosite la parametrizare, dar în alte situații erorile pot fi mari. Avantajul metodei este efortul computațional scăzut, permițând astfel studiul unor molecule mari (mii de atomi – deci proteine întregi spre exemplu sau, pe supercomputere foarte performante, ansambluri de molecule care redau realist compartimente întregi ale unei celule).[2]

Metodele de granulare grosieră (coarse grain) preiau ștafeta de la mecanica moleculară și aproximează sistemele moleculare încă și mai grosier: dacă în mecanica moleculară aproximam atomii ca sfere rigide ignorând detaliile structurale din interiorul atomului (electronii, nucleul, interacțiunea dintre ei), în metodele de granulare grosieră se aproximează ca o singură particulă ansambluri multiatomice. Spre exemplu, într-o proteină formată din zeci sau sute de aminoacizi, fiecare dintre aceștia poate fi aproximat ca o singură particulă. Principiul poate fi extins pentru a defini mărimea „granulei" la latitudinea utilizatorului și în funcție de mărimea sistemului care trebuie studiat – astfel încât limitele de mărime ale sistemelor analizate pot fi împinse foarte departe.

Metodele chemometrice, bioinformatice și de inteligență artificială renunță de asemenea la a descrie în detaliu fiecare element și detaliu structural al unei molecule până la nivel sub-atomic și fac în schimb apel la corelări statistice între proprietăți ale moleculelor pentru a le prezice anumite caracteristici structurale sau proprietăți. Ilustrative aici sunt metodele QSPR (quantitative structure property realationships), QSAR (quantitative structure-activity relationships), aliniamentele de secvențe pentru structurile primare ale proteinelor sau ale acizilor nucleici (ADN în special), sau predicțiile de structură tridimensională ale proteinelor prin omologie cu structuri deja cunoscute (homology modeling). În unele cazuri, astfel de metode sunt folosite în combinație/sinergie cu cele din celelalte categorii – ca de

exemplu în cazul metodelor de andocare (docking) care prezic modul de legare al unui ligand la o biomoleculă (în special la proteine).

Metodele *ab initio* (*ab initio* = de la primele principii) se bazează în general pe legile mecanicii cuantice (quantum mechanics, QM) și nu implică nici un fel de date experimentale, ci țintesc în general rezolvarea ecuației lui Schrödinger pentru o moleculă. Ecuația lui Schrödinger nu se poate însă rezolva exact pentru sisteme multielectronice. Prin urmare se folosesc o serie de aproximații. Metodele *ab initio* implică în primă instanță aproximația Hartree-Fock (și se folosește atunci expresia „metoda Hartree-Fock (HF)”), ce neglijează energia de corelare, dar și o serie de metode post-HF ce încearcă să recuperez din erorile aduse de aproximațiile inițiale ale HF. Exemple sunt interacțiunea configurațională (CI) și variantele ei multireferențiale (MRCI), teoria perturbațională Møller-Plesset, (MP), sau teoria Coupled-Clusters (CC). Calculele *ab initio* sunt relativ lente chiar și pentru sisteme electronice mici, dar ele reprezintă cele mai precise metode disponibile. [3]

Metodele semiempirice se bazează și ele pe ecuația lui Schrödinger (deci pot fi privite ca metode QM, la fel ca și cele *ab initio*), însă aceasta este parametrizată cu valori experimentale/empirice, astfel încât integralele complicate ce trebuie calculate prin metode *ab initio* sunt înlocuite cu anumite valori stocate într-o bază de date. Calculele semiempirice dau rezultate bune pentru structurile de echilibru, iar timpul de calcul este de până la 1000 de ori mai scurt decât în cazul celor la nivel *ab initio*. Ca și metodele de mecanică moleculară, performanța și domeniul de aplicabilitate ale metodelor semiempirice sunt limitate de calitatea și varietatea parametrilor empirici folosiți la parametrizare.

Teoria funcționalelor de densitate (DFT), ca şi metodele *ab initio* şi semiempirice, se bazează pe ecuația lui Schrödinger (deci sunt de asemenea metode QM), însă nu se calculează funcția de undă ci o funcție a densității electronice. Deoarece nu se cunoaște dependența energiei de corelare și de schimb de densitatea electronică se folosesc funcții cu caracter parțial empiric. Calculele sunt mai uşor de realizat decât cele *ab initio*, metoda fiind potrivită pentru sisteme mai mari.

Metode hibride QM/MM combină calculele de mecanică cuantică de înalt nivel, aplicate unui strat al unui sistem cu o metodă mai simplă, aplicată întregului sistem. Pot fi realizate astfel calcule precise pe sisteme mari (clusteri sau macromolecule) luând în considerare doar zona de interes fără a ignora restul sistemului.

Metodele dinamice țintesc să descrie evoluția în timp a unui sistem. **Dinamica moleculară** aplică moleculelor legile clasice ale mișcării. În fapt, în general toate metodele descrise mai sus țintesc predicții statice, pe structura de echilibru a unui sistem. Simularea

evoluției în timp a sistemului necesită calcularea unei serii foarte mari/extinse de stări ale sale, ceea ce implică un efort computațional adițional semnificativ. Din această cauză, tradițional dinamica a fost aplicată cu metode de tip MM. Mai recent, dinamica *ab initio* (cu metode QM) a devenit însă de asemenea fezabilă. Metode dinamice care urmăresc nu neapărat evoluția în timp a poziției nucleelor cât mai ales evoluția în timp a stărilor electronice sunt de asemenea azi bine încetățenite.

2. Suprafețe de potențial

2.1. Conceptul de suprafață energetică de potențial

Din punctul de vedere al mecanicii cuantice, o moleculă poate fi considerată ca fiind formată dintr-un nor electronic ce înconjoară un set de nuclee de sarcină pozitivă. Atracția coulombiană dintre aceste două tipuri de particule formează baza atomilor și a moleculelor.

Electronii fiind particule foarte ușoare nu pot fi descriși de către legile mecanicii clasice. Ei prezintă atât caracteristici ondulatorii cât și corpusculare și prin urmare sunt mai corect descriși în termenii unei funcții de undă (exprimată sub forma ecuației Schrödinger).

Deoarece nucleele sunt mai grele decât electronii, mișcările lor sunt mai lente astfel că ecuația Schrödinger poate fi într-o primă aproximație separată într-o parte care descrie funcția de undă electronică pentru geometria nucleară fixă și o altă parte care descrie funcția de undă nucleară în care energia calculată joacă rolul energiei potențiale [1,2,5]. Funcția de undă electronică depinde deci numai de pozițiile nucleelor. Nucleele se mișcă astfel pe niște *suprafețe energetice de potențial* (PES), care reprezintă soluțiile ecuației Schrödinger electronice. Odată rezolvată ecuația Schrödinger pentru un număr mare de geometrii nucleare se va cunoaște întreaga suprafață de potențial. Aceasta se poate folosi apoi pentru rezolvarea părții nucleare a ecuației Schrödinger. Pentru n nuclee sunt $3n$ coordonate care le definesc geometria. Dintre acestea trei descriu translația totală iar alte trei rotația totală a moleculei în funcție de cele 3 axe. Rămân astfel 3n-6 ($3n$-5) coordonate care descriu mișcarea internă a nucleelor (vibrațiile) numite coordonatele normale de vibrație.

O suprafață energetică de potențial pe care o putem numi și suprafață Born-Oppenheimer este un set de puncte reprezentând geometriei și energiile posibile pentru un ansamblu de nuclee atomice (molecula); electronii sunt luați în considerare în calcule la atribuirea sarcinii și multiplicității. Fiecare punct corespunde unui set de nuclee staționare, în acest sens suprafața fiind oarecum nerealistă.

Din punctul de vedere al mecanicii moleculare, o moleculă biatomică este privită conform modelului ball-and-stick, atomii, fiind asimilați unor sfere și ocupând poziții fixe; între ei sunt uniți prin legături (arcuri). Orice alungire sau comprimare a legăturilor față de geometria normală (de echilibru) va conduce la o creștere a energiei (Figura 2.1). Deoarece molecula este considerată ca fiind imobilă, această energie nu este cinetică ci potențială (dependentă de poziție).

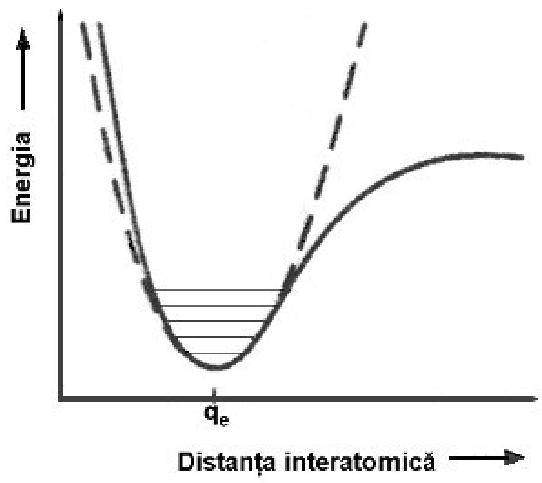


Figura 2.1. Suprafața energetică de potențial a unei molecule diatonice.
Energia potențială creste dacă legătura este alungită sau comprimată de la valoarea sa de echilibru q_e.
Moleculelor reale nu le corespunde minimul curbei de potențial, ele ocupând nivele de vibrație.
O ecuație/curbă cvadratică (desenul punctat) aproximează curba reală a energiei de potențial, însă doar în apropierea distanței de echilibru q_e.

Acest model este valabil în caz concret cu precizarea că moleculele vibrează continuu în jurul poziției de echilibru: când este atins echilibrul energia potențială este zero iar când amplitudinea este maximă energia cinetică este zero , în toate celelalte poziții valorile fiind nenule. Faptul că o moleculă nu este statică (cu energie cinetică zero), adică are întotdeauna o energie a punctului de zero (ZPE) este prezentat în diagrame sub forma unor linii desenate deasupra minimului semnificând nivelele de vibrație. O moleculă nu se află practic niciodată la minim ci ocupă unul dintre nivelele de vibrație (Figura 2.1), în funcție de conformație și temperatură. De asemenea, în apropierea echilibrului curba energetică este bine aproximată de o ecuație de gradul al doilea corespunzătoare oscilatorul armonic

$$E = \tfrac{1}{2} k (q - q_e)^2 \tag{2.1}$$

unde k este constanta de forță a legăturii. Cu cât ne deplasăm mai mult față de q_e cu atât energia potențială deviază mai mult de la parabola q^2 (fig. 1.) ce prezintă o anarmonicitate, iar energia potențială devine constantă, reprezentând energia atomilor individuali.

Figura 2.1 reprezintă un grafic bidimensional al energiei în funcție de distanța internucleară aleasă (q). O moleculă biatomică AB are doar un singur parametru ce poate fi variat - lungimea legăturii q_{AB}. În cazul moleculei de apă geometria este definită de lungimile celor două legături și a unghiului dintre ele. Dacă considerăm cele două legături ca fiind egale deci molecula ca având o simetrie C_{2v}, atunci suprafața energetică de potențial a acestei molecule triatomice este un grafic al energiei în funcție de cei doi parametri geometrici q_1 (lungimea legăturii O-H) şi q_2 (unghiul H-O-H) (Figura 2.2), obținându-se o suprafață energetică

de potențial bidimensională într-un spațiu tridimensional. Suprafața energetică de potențial reprezintă deci exprimarea energiei potențiale ca funcție a structurii moleculare.

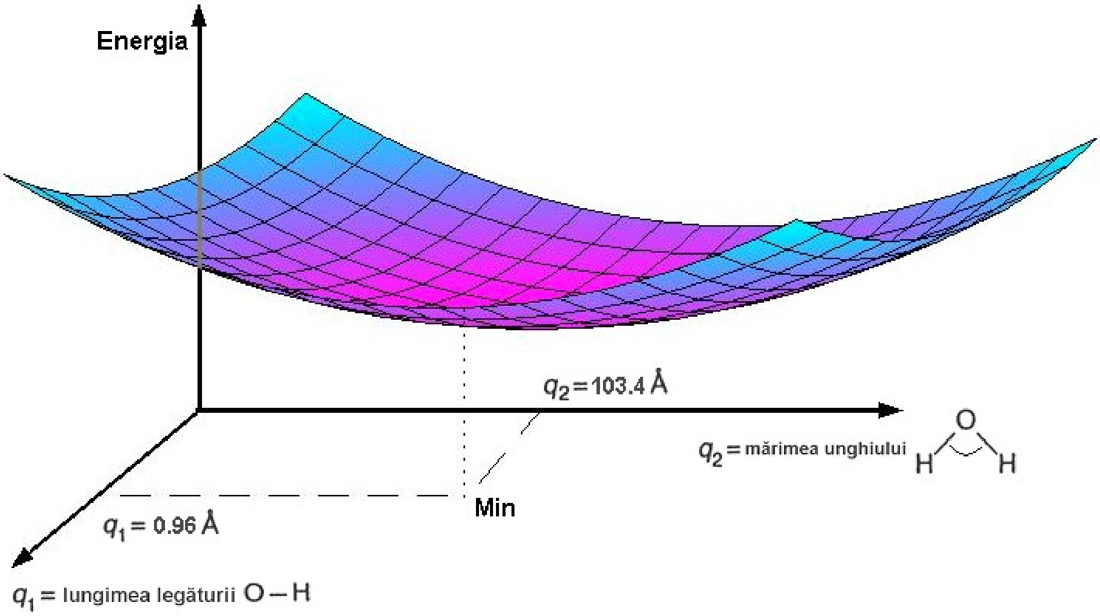


Figura 2.2. Suprafața energetică de potențial a H_2O.
Punctul Min corespunde geometriei cu energie minimă, adică geometriei de echilibru a moleculei de apă (calcul MP2/6-311++G** [28,29]).

În cazul unei molecule triatomice cu o simetrie mai scăzută cum este cea de HOCl sunt trei parametri geometrici: lungimile legăturilor H-O, O-Cl și unghiul H-O-Cl, astfel că s-ar obține o "suprafață" tridimensională într-un spațiu cvadridimensional - numită hipersuprafață. În ciuda imposibilității desenării suprafeței, ea poate fi definită prin ecuația $E = f(q_1,q_2,q_3)$ putând fi tratată matematic.

Pentru o moleculă biatomică geometria corespunzând energiei potențiale minime este punctul în care dE/dq=0. În cazul suprafeței energetice de potențial a H_2O, geometria cu energia minimă este definită ca fiind cea corespunzătoare punctului de minim în care valorile corespunzătoare q_1 și q_2 sunt la echilibru astfel că $dE/dq_1=dE/dq_2=0$. În cazul hipersuprafețelor multidimensionale, deși nu pot fi reprezentate grafic, prin ele se pot face secțiuni care sunt intuitive. De exemplu Figura 2.3 prezintă modalitatea prin care pot fi făcute secțiuni bidimensionale prin diagrama tridimensională a apei. Secțiunea se poate face de-a lungul unuia sau altuia dintre parametrii geometrici sau poate chiar să-i conțină pe ambii. În mod analog se pot face secțiuni bidimensionale (în funcție de doi parametri geometrici). Aceste reprezentări bidimensionale, dar în special graficele tridimensionale păstrează caracteristici ale hipersuprafețelor n-dimensionale $E=f(q_1,q_2,...,q_n)$ riguroase din punct de vedere matematic dar nevizualizabile.

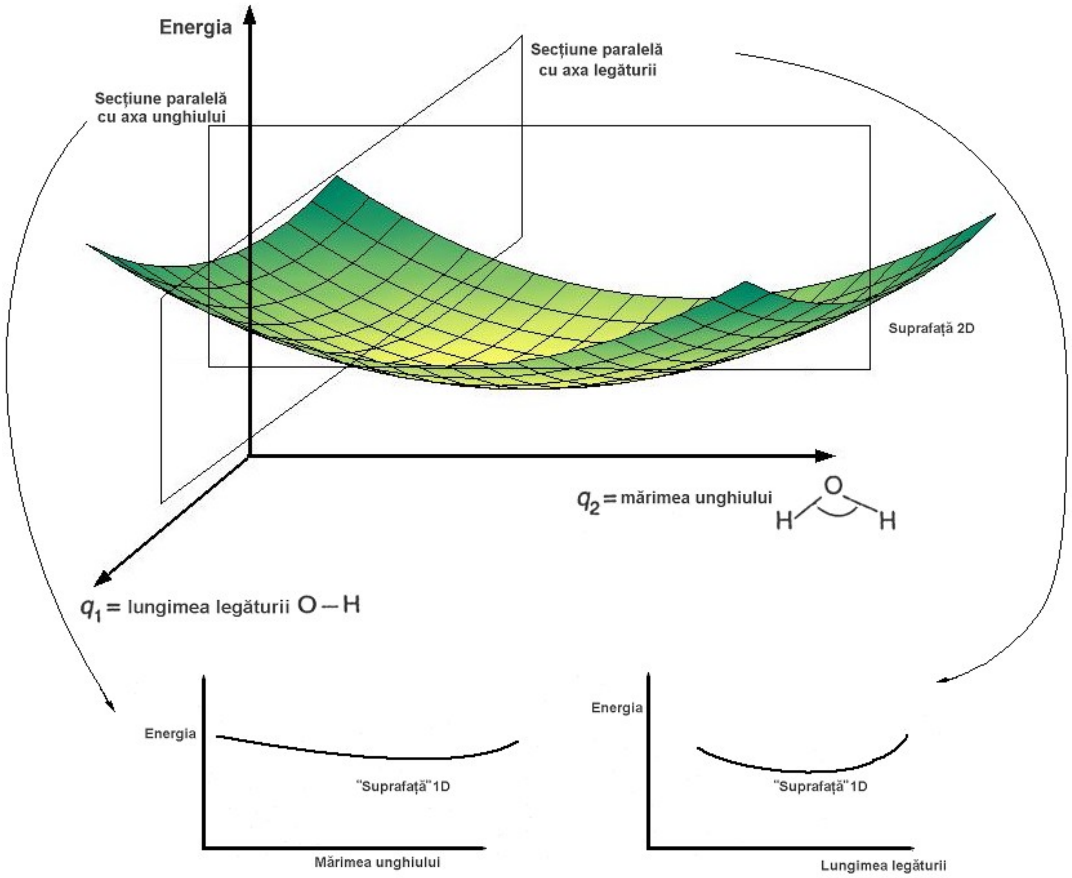
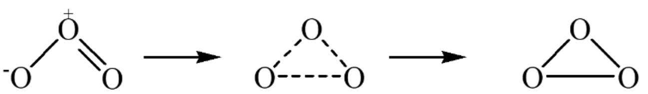


Figura 2.3. Secțiunile printr-o suprafață bidimensională dau suprafețe monodimensionale.

2.2. Puncte staționare pe suprafața de potențial

Suprafețele energetice de potențial sunt importante deoarece ajută la vizualizarea şi înțelegerea relațiilor dintre energia potențială și geometria moleculară. În plus astfel ne familiarizăm și cu modul în care programele de chimie computațională localizează și caracterizează structurile de interes, adică determină structura și energia moleculelor și a stărilor de tranziție implicate în reacțiile chimice.

Fie reacția 2.1 prin care ozonul se poate interconverti în izoozon prin intermediul stării de tranziție prezentate.

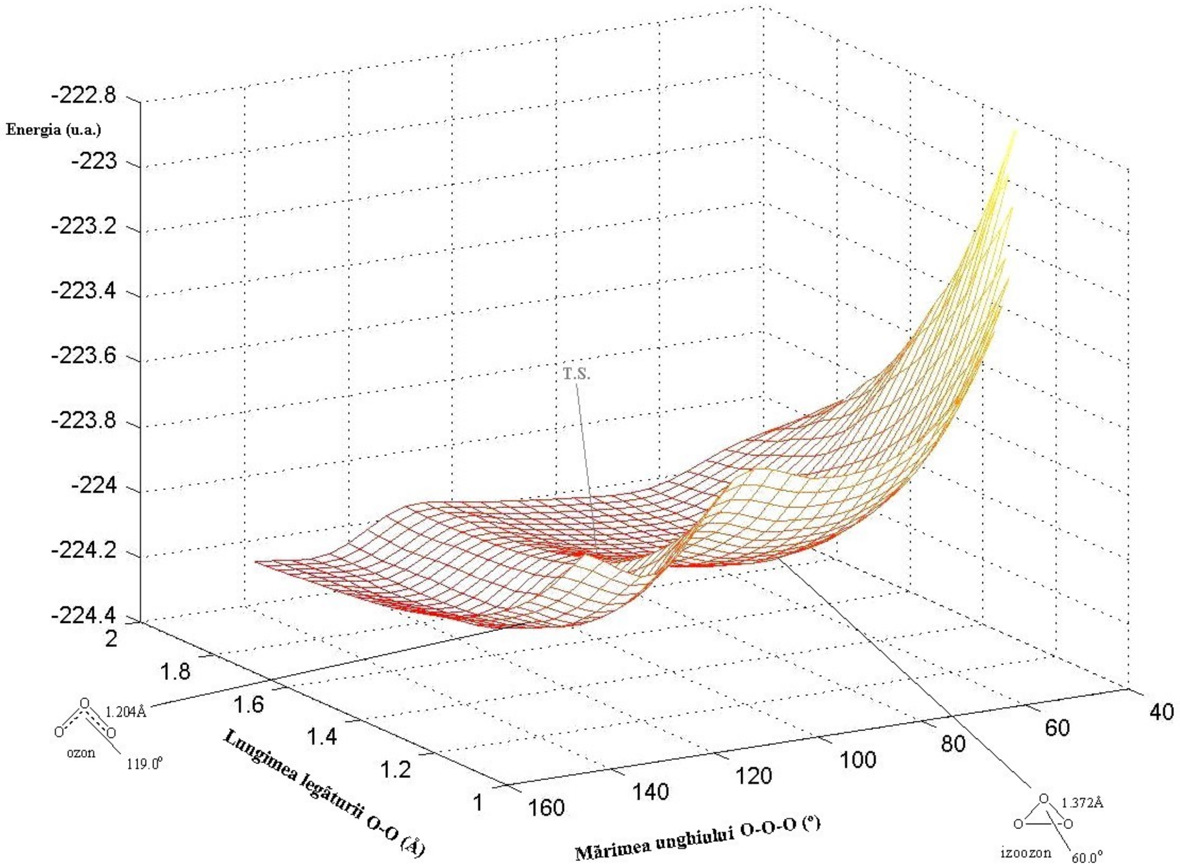


ozon   stare de tranzitie   izoozon

(reacția 2.1.)

Acest proces se poate prezenta sub forma unei suprafețe energetice de potențial. Energia potențială se reprezintă ca funcție a doi parametri geometrici: lungimea legăturii O-O și respectiv mărimea unghiului O-O-O (presupunem că cele două legături O-O din ozon sunt echivalente și rămân egale în timpul reacției).

În Figura 2.4 este prezentată suprafața energetică de potențial a reacției, calculată prin metoda *ab initio* HF/6-31G*, precum și modul în care o secțiune bidimensională a acestei diagrame tridimensionale ne dă un grafic de tip energie/coordonată de reacție. Această secțiune reprezentând mersul reacției este calea care conectează ozonul cu izoozonul prin intermediul stării de tranziție, fiind deci coordonata de reacție.



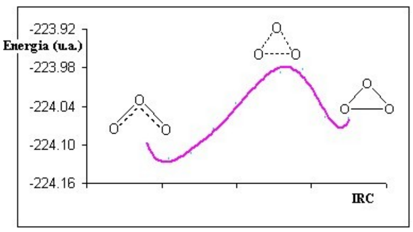


Figura 2.4. (sus) Suprafața energetică de potențial ozon/izoozon calculată prin metoda *ab initio* HF/6-31G* cu ajutorul programului Gaussian 98 [29] și reprezentată grafic cu ajutorul programului Matlab [30]. (jos) Secțiunea prin coordonata de reacție conduce la o 'suprafață' monodimensională într-o diagramă bidimensională.

Pe această diagramă axa orizontală este lăsată nedefinită din punct de vedere cantitativ și reprezintă progresul (avansul) reacției. Punctele corespunzătoare celor trei specii de interes (ozonul, izoozonul și starea de tranziție) se numesc puncte staționare. Un punct staționar pe o

suprafață energetică de potențial este un punct în care suprafața este plată adică paralelă cu linia orizontală corespunzând parametrului geometric (sau cu planul corespunzând la doi parametrii geometrici sau cu hiperplanul corespunzând la mai mulți parametri geometrici). În acest punct o 'bilă' va rămâne în echilibru, pe când în orice alt punct se va 'rostogoli' spre o regiune cu energie potențială mai mică.

Din punct de vedere matematic un punct este staționar dacă derivata întâia a energiei potențiale în raport de fiecare parametru geometric este zero:

$$\frac{\partial E}{\partial q_1} = \frac{\partial E}{\partial q_2} = \cdots = 0 \quad (2.2)$$

Punctele staționare ce corespund unor molecule reale sunt minime energetice; ele ocupă punctul cu energia cea mai joasă a unei anumite regiuni a suprafeței energetice de potențial și orice schimbare a geometriei conduce la o creștere a energiei așa cum se vede în Figura 2.4. Ozonul este minimul global deoarece este punctul cu cea mai joasă energie de pe întreaga suprafață, pe când izoozonul este un minim relativ (local), un minim doar în comparație cu punctele învecinate ale suprafeței. Calea cu energia cea mai joasă se numește coordonată intrinsecă de reacție (IRC, linia roșie din Figura 2.4), fiind calea urmată de sistem în drumul de la un minim la altul în cazul în care capătă destulă energie pentru a depăși bariera de activare și a trece prin starea de tranziție ca să ajungă la celălalt minim.

Starea de tranziție ce unește cele două minime reprezintă un maxim de-a lungul direcției coordonatei de reacție însă pe toate celelalte direcții este un minim. Aceasta este o caracteristică a unei suprafețe în formă de șa iar punctul corespunzător stării de tranziție se numește punct de șa (saddle point, Figura 2.5). Acesta se află în 'centrul' regiunii în formă de şa și este un punct staționar deoarece în acest punct suprafața energetică de potențial este paralelă cu planul definit de axele parametrilor geometrici. Se observă că o 'bilă' plasată precis în acest punct va sta în echilibru. Din punct de vedere matematic atât minimele cât și punctele de șa sunt puncte staționare (au derivatele de ordinul întâi zero), dar minimele în toate direcțiile, pe când un punct de şa este un maxim de-a lungul coordonatei de reacție și un minim în toate celelalte direcții. Se poate face distincție între ele pe baza derivatelor de ordinul al doilea:

Pentru un minim $$\frac{\partial^2 E}{\partial q_i^2} > 0 \quad (2.3)$$

pentru toate coordonatele q_i. Pentru o stare de tranziție raportul este pozitiv pentru toate coordonatele q_i cu excepția coordonatei de reacție q_r pentru care $\frac{\partial^2 E}{\partial q_r^2} < 0$ (2.4).

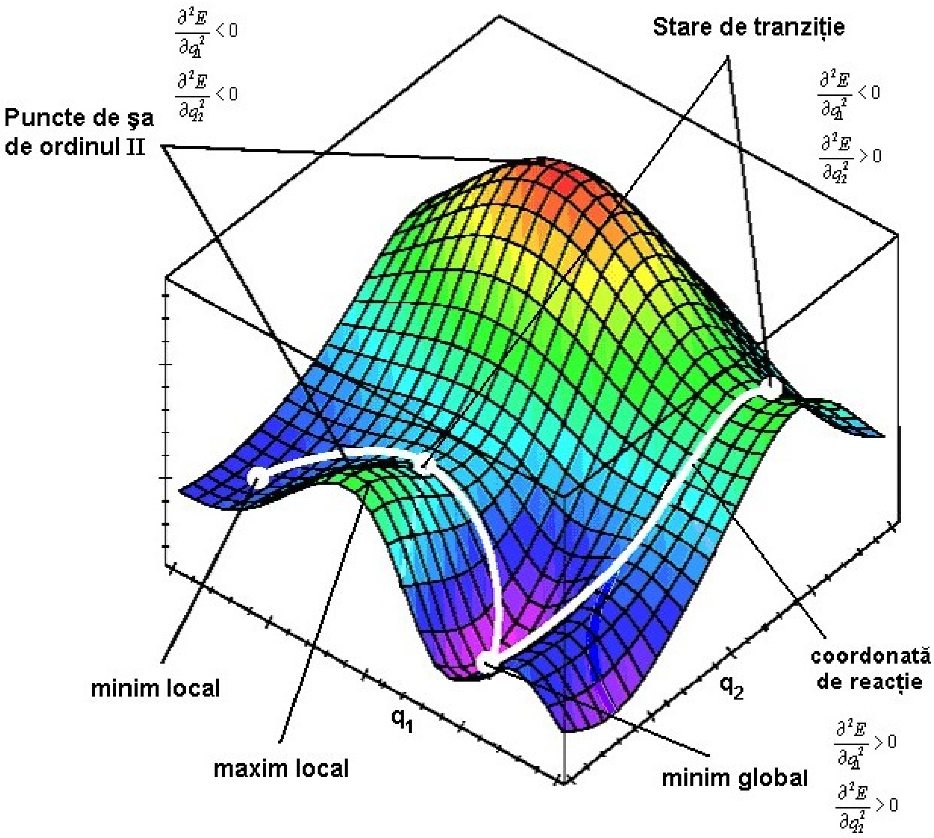


Figura 2.5. Prezentarea elementelor de interes ale unei suprafețe energetice de potențial.

Trebuie făcută o distincție între o stare de tranziție și o structură de tranziție. O stare de tranziție este un concept termodinamic reprezentând maximul energetic de-a lungul coordonatei de reacție. Această specie este adesea numită complex activat. O structură de tranziție este punctul de șa al unei suprafețe energetice de potențial calculată teoretic [6]. Structura de tranziție este prin urmare un punct de șa pe o suprafață de entalpie. Însă energia fiecărui punct calculat nu include energia vibrațională și chiar și la 0 K o moleculă are o asemenea energie (energia punctului de zero). Pentru a obține rezultate precise sunt calculate valorile energiei de zero corespunzătoare punctelor staționare şi acestea sunt adăugate la energia „nucleelor înghețate”.

Coordonata de reacție este de obicei o combinație de câțiva parametri (lungimi de legătură, unghiuri și torsiuni). În Figura 2.4 coordonata de reacție provine din contribuții ale lungimilor legăturilor O-O și a unghiului O-O-O.

Unele suprafețe de potențial au puncte în care derivata a doua a energiei este negativă în raport cu mai mult de o coordonată. Acestea sunt puncte de șa de ordin mai mare. Un punct de șa de ordinul doi este un punct de pe suprafața energetică de potențial care este un maxim pe două direcții de conectare a punctelor staționare.

2.3. Calcule single point

Un calcul single point, după cum sugerează şi numele, înseamnă determinarea energiei într-un punct dat de pe suprafața energetică de potențial. Astfel un calcul single point conduce la energia potențială corespunzătoare geometriei respective uneori și a gradientului în acel punct, care dă direcția în care energia scade cel mai pronunțat, de-a lungul pantei cu cea mai mare înclinare.

2.4. Optimizarea geometriei

Localizarea punctelor staționare de pe suprafața energetică de potențial (calcularea geometriei și energiei moleculare corespunzând acelui punct) reprezintă o optimizare a geometriei. Punctul staționar de interes poate fi un minim, o stare de tranziție sau un punct de șa de ordin mai mare. Optimizările de geometrie se fac plecând de la o structură inițială despre care se crede că "seamănă" cu punctul staționar căutat și obținerea minimului sau a punctului de șa printr-un algoritm ce schimbă sistematic geometria. Curbura suprafeței de potențial în punctul staționar, (adică derivatele de ordinul al doilea ale energiei în funcție de parametrii geometrici) este folosită apoi la caracterizarea structurii ca fiind un minim sau un punct de șa de un anumit ordin.

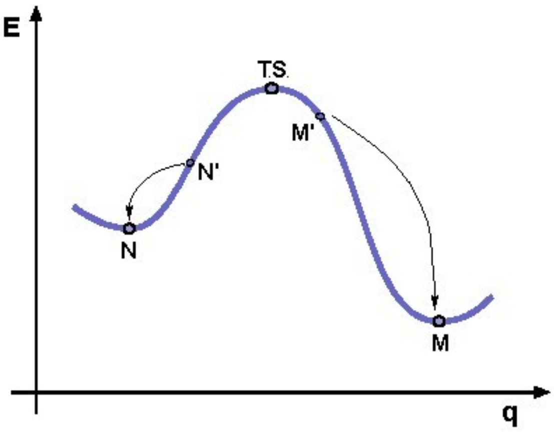


Figura 2.6. Optimizarea geometriei conduce la minimul cel mai apropiat de structura inițială. Structura inițială M' este deplasată spre M, iar N' spre N. Pentru localizarea stării de tranziție se utilizează un algoritm special de deplasare spre punctul TS.

Structura optimizată obținută este minimul a cărui geometrie este cea mai apropiată de structura inițială (Figura 2.6). Pentru a ne asigura că am găsit un minim global trebuie făcută o căutare a întregii suprafețe de potențial. Nu în toate cazurile se dorește găsirea minimului global; de exemplu, dacă se dorește studierea izomerului ciclic al ozonului (a se vedea mai sus) se va folosi ca input o structură de forma unui triunghi echilateral, ca posibil minim local. Crearea structurilor inițiale se face de obicei cu ajutorul unui program interactiv cu interfață

3D; o altă modalitate de specificare a geometriei este cu ajutorul matricei Z (coordonate interne), prin definirea diverselor lungimi de legătură, unghiuri și torsiuni [7].

Un algoritm de optimizare eficient identifică eficient direcția utilă de deplasare, reușind să optimizeze structura în decursul câtorva pași. Găsirea minimului în cazul unei molecule diatomice (pe o suprafață de potențial monodimensională) se rezumă la simpla modificare a legăturii până la obținerea energiei minime. Pe orice altă suprafață însă, o optimizare eficientă a geometriei necesită un algoritm mai complicat.

Căutarea punctului staționar presupune aflarea direcției de mișcare și a distanței necesare de parcurs. De obicei nu se reușește atingerea minimului într-un singur pas, dar algoritmii de optimizare moderni, dacă li se dă o geometrie de plecare rezonabilă, reușesc atingerea minimului după un număr redus de pași. Aceste metode folosesc atât derivatele de ordinul I cât și cele de ordinul II. În cazul unei suprafețe monodimensionale modul de acțiune este următorul:

Pornind de la structura inițială $P_i(E_i,q_i)$ se dorește atingerea punctului de minim $P_e(E_e,q_e)$. Considerând că în apropierea minimului energia potențială este o funcție de ordinul al doilea de q atunci:

$$E - E_0 = k(q - q_e)^2 \quad (2.5)$$

unde k este constanta de forță a legăturii. La punctul de plecare (input):

$$(dE/dq)_i = 2k(q_i - q_0) \quad (2.6)$$

În toate punctele $$d^2E/dq^2 = 2k \quad (2.7)$$

Din (2.6) și (2.7) $$(dE/dq)_i = (d^2E/dq^2)(q_i - q_0) \quad (2.8)$$

$$q_0 = q_i - (dE/dq)_i /(d^2E/dq^2) \quad (2.9)$$

Ecuația 2.9 ne arată că dacă cunoaștem $(dE/dq)_i$ – gradientul (panta) suprafeței energetice de potențial în punctul inițial, curbura suprafeței (care pentru o curbă cuadrică E(q) este independentă de q) și geometria inițială q_i, atunci putem calcula geometria optimizată q_0.

Derivata a II-a a energiei potențiale în raport cu aranjamentul geometric este constanta de forță a mișcării de-a lungul coordonatelor geometrice.

Pentru suprafețe multidimensionale, deoarece curbura nu este cuadrică se folosesc algoritmi mai complicați ce necesită mai mulți pași, astfel că derivatele de ordinul II ce variază din punct în punct sunt reînnoite în cursul optimizării. Primul pas conduce la un nou punct care (probabil) este mai aproape de minim decât a fost structura inițială. Acest nou punct servește ca punct inițial pentru un nou pas spre minim.

Optimizările pot fi făcute în coordonate carteziene sau în coordonate interne (parametrii moleculei). Să luăm de exemplu optimizarea unei molecule triatomic ca apa sau ozonul în sistemul de coordonate carteziene. Fiecare din cei trei atomi are coordonatele x, y și respectiv z, în total fiind nouă parametrii geometrici q_1, q_2, ... , q_9. Suprafața de potențial va fi o hipersuprafață nona-dimensională pe un grafic deca-dimensional. Este necesară calcularea derivatelor de ordin I și II ale energiei în raport cu fiecare din cei 9 parametrii q. Pentru o manipulare matematică cât mai ușoară aceste derivate sunt aranjate sub forma unor matrici.

Matricea derivatelor de ordinul I (matricea gradientului) a energiei în punctul inițial poate fi scrisă ca matrice coloană:

$$\boldsymbol{g_i} = \begin{bmatrix} (\partial E / \partial q_1)_i \\ (\partial E / \partial q_2)_i \\ \vdots \\ (\partial E / \partial q_9)_i \end{bmatrix} \tag{2.10}$$

Iar matricea derivatelor de ordinul II (numită și Hessian), matricea constantelor de forță are forma:

$$\boldsymbol{H} = \begin{bmatrix} \partial^2 E / \partial q_1 \partial q_1 & \partial^2 E / \partial q_1 \partial q_2 & \dots & \partial^2 E / \partial q_1 \partial q_9 \\ \partial^2 E / \partial q_2 \partial q_1 & \partial^2 E / \partial q_2 \partial q_2 & \dots & \partial^2 E / \partial q_1 \partial q_9 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \partial^2 E / \partial q_9 \partial q_1 & \partial^2 E / \partial q_9 \partial q_2 & \dots & \partial^2 E / \partial q_9 \partial q_9 \end{bmatrix} \tag{2.11}$$

Hessianul este important nu numai pentru optimizarea geometriei dar şi pentru caracterizarea punctelor staționare și pentru calcularea spectrelor de vibrație.

Hessianul este o matrice simetrică ce poate fi diagonalizată, adică se poate găsi o transformare liniară potrivită a coordonatelor interne într-un nou set de coordonate interne, în termenii cărora Hessianul este o matrice diagonală, adică toate elementele nediagonale sunt 0:

$$\boldsymbol{H^{-1}} = \begin{bmatrix} \partial^2 E / \partial q_1 \partial q_1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \partial^2 E / \partial q_2 \partial q_2 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & \partial^2 E / \partial q_9 \partial q_9 \end{bmatrix} \tag{2.12}$$

Matricile coordonatelor geometrice ale structurilor inițiale și respectiv optimizate sunt:

$$\boldsymbol{q_i} = \begin{bmatrix} q_{i1} \\ q_{i2} \\ \vdots \\ q_{i9} \end{bmatrix} \quad \text{și} \quad \boldsymbol{q_0} = \begin{bmatrix} q_{01} \\ q_{02} \\ \vdots \\ q_{09} \end{bmatrix} \tag{2.13}$$

Ecuația matricială echivalentă pentru cazul general este: $\boldsymbol{q_0} = \boldsymbol{q_i} - \boldsymbol{H}^{-1}\boldsymbol{g_i}$ (2.14)

Pentru n atomi avem 3n coordonate carteziene; q_0 , q_i și g_i sunt matrici 3n x 1 coloane iar H este o matrice pătratică 3n x 3n.

În cazul curbei reprezentând energia potențială a unei molecule diatomice (Figura 2.7), dacă (x_A,y_A,z_A) sunt coordonatele carteziene ale atomului A, atunci gradientul pe acest atom are componentele ($\partial E/x_A$,$\partial E/y_A$,$\partial E/z_A$). Pentru punctul P_i gradientul este pozitiv pentru un atom şi negativ pentru celălalt în direcția creșterii lungimii legăturii.

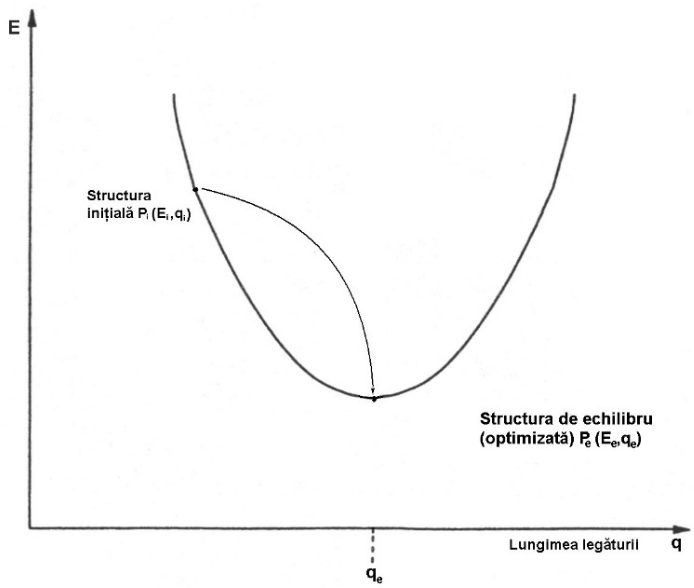


Figura 2.7. Reprezentarea grafică a energiei potențială a unei molecule biatomice în apropierea geometriei de echilibru este o funcție de ordinul II (cvadratică) a lungimii legăturii. Pornind de la o structură inițială dată q_i, un algoritm de optimizare va permite găsirea lungimii optime legăturii, care corespunde structurii de echilibru.

Pentru suprafețele energetice multidimensionale o măsură convenabilă a gradientului este gradientul RMS (root-mean-square) descris de expresia:

$$g_{\boldsymbol{RMS}} = (3n)^{-1}\left(\sum_A \left(\frac{\partial E}{\partial x_A}\right)^2 + \left(\frac{\partial E}{\partial y_A}\right)^2 + \left(\frac{\partial E}{\partial z_A}\right)^2\right)^{1/2} \qquad (2.15)$$

Ecuația 2.14 ne arată că pentru o optimizare eficientă a geometriei avem nevoie de o structură inițială (pentru q_i), de gradienții inițiali (pentru $\boldsymbol{g_i}$) și de derivatele de ordinul II (**H**). De regulă punctul inițial se construiește cu ajutorul interfeței grafice. Pe structura acestui punct se calculează analitic gradienții. Deoarece suprafața energetică de potențial nu respectă forma unei funcții de gradul II, primul pas nu ne poate conduce direct la o geometrie optimizată corespunzând matricii q_0, ci la o primă geometrie calculată q_1, pentru care se calculează o nouă matrice a gradienților și un nou Hessian (gradienții sunt calculați analitic iar derivatele de

ordinul II sunt actualizate folosind schimbările gradienților). Folosind aceste noi date se calculează o nouă matrice (q_2). Procesul se continuă până când geometria și / sau gradienții și RMS (uneori chiar energia) nu se mai schimbă apreciabil [1,2,4] (Figura 2.8).

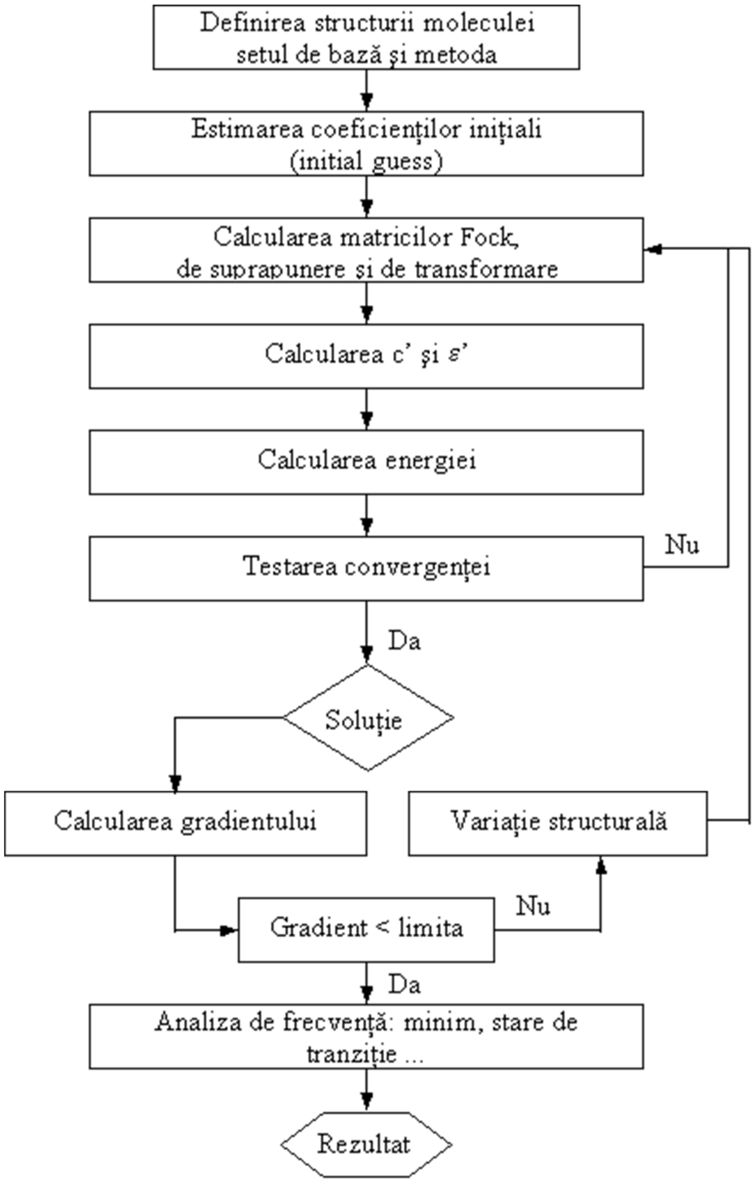


Figura 2.8. Algoritmul procedeului SCF
de localizare a punctelor staționare pe suprafața de potențial [1].

Pe măsură ce optimizarea continuă Hessianul este reactualizat fie prin derivare numerică (ec. 2.16), fie prin derivare analitică.

$$\frac{\partial^2 E}{\partial q_i \partial q_j} \approx \frac{\Delta(\partial E / \partial q_i)}{\Delta \partial q_i} \tag{2.16}$$

Calculul analitic al derivatelor de ordinul II este mult mai dificil decât cel al gradienților și de aceea nu se pretează a fi făcut pentru fiecare punct al secvenței de optimizare. O

optimizare cu un set de bază mai mic este rapidă și asigură un bun Hessian și o bună geometrie care poate fi folosită ca punct de pornire pentru o optimizare de nivel înalt.

2.5. Punctele staționare și moduri normale de vibrație

Odată ce optimizarea geometriei a condus la găsirea unui punct staționar, trebuie aflat dacă acesta este un minim, o stare de tranziție sau un punct de șa - ceea ce se poate face prin calculul frecvențelor de vibrație. Într-un mod normal de vibrație toți atomii se mișcă în fază, cu aceeași frecvență. Vibrațiile de grup ale moleculei sunt combinații ale acestor vibrații simple. Practic, calculul modurilor normale reprezintă determinarea frecvențelor de vibrație, deși în spectrul experimental mai pot apărea benzi datorate interacțiunilor dintre modurile normale de vibrație.

O moleculă formată din n atomi are $3n$-6 ($3n$-5) moduri normale: mișcarea fiecărui atom poate fi descrisă de trei vectori de-a lungul axelor x,y,z ale sistemului de coordonate carteziene.

De exemplu apa are $3n-6=3\cdot3-6=3$ moduri normale, iar HCN are $3n-5=3\cdot3-5=4$ moduri normale. Pentru apă modul 1 este vibrația de deformare a unghiului H-O-H, modul 2 este o alungire simetrică a legăturii O-H iar modul 3 reprezintă alungirea asimetrică. În orice moment molecula de apă va suferi o mișcare de alungire/deformare complexă, dar aceasta poate fi descompusă după cele trei moduri normale.

Pentru o moleculă diatonică AB frecvența modului normal de vibrație este dată de relația:

$$\nu = \frac{1}{2\pi c}\left(\frac{k}{\mu}\right)^{1/2} \tag{2.17}$$

unde ν reprezintă „frecvența” de vibrație, de fapt numărul de undă în cm^{-1} (numărul de lungimi de undă ce corespund la 1 cm), c este viteza luminii, k constanta de forță a legăturii iar μ masa redusă a moleculei, $\mu_{AB}= (m_A m_B)/(m_A-m_B)$.

Constanta de forță a legăturii este o măsură a rigidității moleculei față de modul de vibrație respectiv. Cu cât deformarea este mai ‘dificilă’ cu atât constanta de forță este mai mare. Faptul că frecvența modului de vibrație depinde de constanta de forță a acelui mod sugerează că este posibilă calcularea frecvențelor modurilor normale ale unei molecule, adică direcțiile și frecvențele mișcărilor atomice utilizând Hessianul. Acest lucru este posibil prin diagonalizarea Hessianului care dă caracteristicile direcționale ale mișcărilor atomilor și constantele de forță ale vibrațiilor. Ecuația următoare prezintă diagonalizarea Hessianului pentru molecula de H_2O:

$$
\boldsymbol{H} = \begin{bmatrix} \partial^2 E / \partial q_1 \partial q_1 & \partial^2 E / \partial q_1 \partial q_2 & \cdots & \partial^2 E / \partial q_1 \partial q_9 \\ \partial^2 E / \partial q_2 \partial q_1 & \partial^2 E / \partial q_2 \partial q_2 & \cdots & \partial^2 E / \partial q_2 \partial q_9 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \partial^2 E / \partial q_9 \partial q_1 & \partial^2 E / \partial q_9 \partial q_2 & \cdots & \partial^2 E / \partial q_9 \partial q_9 \end{bmatrix} = \underbrace{\begin{bmatrix} q_{11} & q_{12} & \cdots & q_{19} \\ q_{21} & q_{22} & \cdots & q_{29} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ q_{91} & q_{92} & \cdots & q_{99} \end{bmatrix}}_{\boldsymbol{P}} \underbrace{\begin{bmatrix} k_1 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & k_2 & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & k_9 \end{bmatrix}}_{\boldsymbol{k}} \mathrm{P}^{-1} \qquad (2.18)
$$

Această ecuație este de forma $A=PDP^{-1}$. Hessianul 9x9 pentru o moleculă triatomică (câte trei coordonate carteziene pentru fiecare atom) este descompus prin diagonalizare într-o matrice P ale cărei coloane sunt direcțiile vectorilor vibrațiilor ale căror constante de forță sunt date de matricea k. Coloanele 1, 2 și 3 ale P și cele corespunzătoare k_1, k_2 și k_3 ale k reprezintă mișcarea de translație a moleculei; aceste trei constante de forță sunt aproape zero. Coloanele 4, 5, 6 ale P și corespondentele k_4, k_5, k_6 ale k reprezintă mișcarea de rotație în jurul celor trei axe principale de rotație și sunt de asemenea aproximativ zero. Coloanele 7, 8, 9 ale P și corespunzătoarele k_7, k_8 și k_9 ale k sunt vectorii de direcție și respectiv constantele de forță ale modurilor normale de vibrație. Apoi, k_7, k_8 și k_9 reprezintă modurile de vibrație 1, 2 și 3, în timp ce coloanele a 7-a, a 8-a și a 9-a ale P conțin componentele x, y și z ale vectorilor mișcării celor trei atomi în modul 1 (coloana 7), modul 2 (coloana 8) și modul 3 (coloana 9). Prin analogie cu ecuația 2.16, constantele de forță conduc la frecvențele de vibrație. Matricea P este matricea vectorilor proprii iar matricea k este matricea valorilor proprii ale diagonalizării Hessianului (H). Cuvântul „propriu” folosit aici reprezintă traducerea din germană a cuvântului *eigen* care din punct de vedere matematic denotă entitățile „potrivite” ale soluțiilor unei ecuații matriciale. Prin urmare vectorii proprii sunt direcțiile frecvențelor modurilor normale. Frecvențele de vibrație sunt calculate pentru:

- a obține spectrele vibraționale (IR sau alte variante).
- a caracteriza punctele staționare.
- a obține energiile punctelor de zero.

Calcularea acestora are sens doar pentru un punct staționar și numai cu ajutorul aceleiași metode folosite și la optimizarea anterioară ajungerii la acel punct staționar (adică de exemplu o metodă *ab initio* cu același nivel de corelare și cu un același set de bază). Motivul este că derivatele de ordinul II ale constantelor de forță presupun că suprafața energetică de potențial este o curbă cvadratică de-a lungul fiecărei coordonate geometrice. Acest fapt este adevărat doar în apropierea unui punct staționar, iar utilizarea unei alte metode decât cea folosită la obținerea punctului staționar presupune că suprafețele energetice de potențial corespunzătoare celor două metode sunt paralele (având aceeași curbură) la punctele staționare.

Frecvențele IR astfel calculate sunt puțin mai mari decât valorile experimentale dar pot fi corectate prin înmulțirea lor cu un factor de scală determinat empiric [8]. Valoarea factorului de scală este tipic cuprinsă între 0,9 şi 1.

Un minim de pe o suprafață energetică de potențial are toate constantele de forță pozitive: pentru fiecare mod de vibrație există o forță de revenire, asemănătoare cu cea a unui resort. Când atomii execută o mișcare, forța îi împinge sau îi încetinește până când ei se mișcă în direcții diferite, vibrația fiind periodică.

Pentru o stare de tranziție însă, una dintre vibrații - cea corespunzătoare coordonatei de reacție - este diferită: mișcarea atomilor corespunzând acestui mod duce starea de tranziție spre produs sau spre reactant, fără a exista o forță de revenire. Această mișcare nu este deci periodică. Examinând Figura 2.5 se observă că de-a lungul coordonatei de reacție suprafața coboară în pantă astfel încât constanta de forță pentru acest mod este negativă. O stare de tranziție (punct de șa de ordinul I) are o singură constantă de forță negativă, adică o singură valoare proprie negativă a Hessianului. Deoarece calculul de frecvente implică extragerea radicalului constantei de forță (ec. 2.16), iar rădăcina pătrată a unui număr negativ este un număr imaginar, rezultă că starea de tranziție are o frecvență imaginară, corespunzând coordonatei de reacție. În general un punct de șa de ordinul *l* are *l* constante de forță negative și prin urmare *l* frecvențe negative ce corespund mișcării de la un punct staționar la altul.

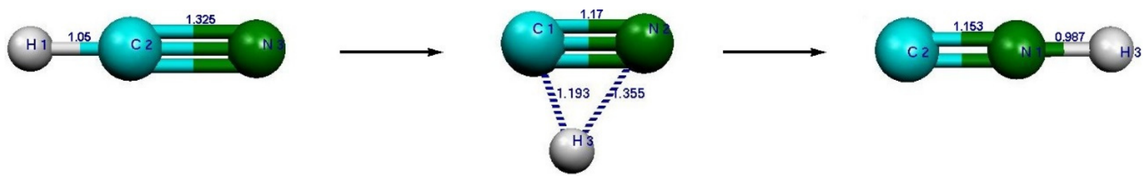


Figura 2.9. Starea de tranziție corespunzătoare procesului de izomerizare al HCN (calcul HF/3-21G) [29,31].

Un punct staționar poate fi caracterizat după numărul de constante de forță negative, dar ponderarea după masă necesită mult mai puțin timp decât calcularea constantelor de forță, iar frecvențele sunt oricum necesare pentru comparația cu experimentul. În practică se verifică natura punctului staționar prin calculul frecvențelor și observarea numărului frecvențelor imaginare (un minim nu are nici una, o stare de tranziție are una iar maximele mai multe). Dacă se urmăreste o anumită stare de tranziție, criteriile care trebuie satisfăcute sunt:

– Forma structurii de tranziție trebuie să fie ceva intermediar între reactanți și produși; de exemplu starea de tranziție la izomerizarea uni-moleculara a HCN la HNC (Figura 2.9) prezintă H legat atât la C cât și la N printr-o legătură neobișnuit de lungă iar legătura C-N este intermediară între cea din HCN și cea din HNC.

– Să aibă o singură frecvență imaginară (în acest caz -1221 cm^{-1} notată și 1221i, i = $\sqrt{-1}$).
– Frecvența imaginară trebuie să corespundă coordonatei de reacție. Acest fapt se observă de obicei foarte clar la animarea mișcării corespunzătoare acelei frecvențe (alungire, deformare, răsucire etc.). Pentru exemplul dat animarea frecvenței imaginare prezintă migrarea H de la C la N. Dacă acest fapt nu este evident, se poate trece la un calcul al coordonatei intrinseci de reacție (IRC). Această procedură urmărește starea de tranziție de-a lungul coordonatei de reacție generând o serie de structuri de-a lungul căii ce conectează reactantul de produs.
– Energia stării de tranziție trebuie să fie mai mare decât cea a celor două specii pe care le conectează.

2.6. Energia punctului de zero

Pe lângă simularea spectrului IR și verificarea naturii punctelor staționare, calculul frecvențelor de vibrație dă și *energia punctului de zero* (ZPE). Aceasta este energia pe care molecula o are chiar și la zero absolut ca o consecință a faptului că inclusiv la această temperatură ea încă vibrează.

Energiile de zero ale speciilor nu sunt neînsemnate în comparație cu energiile de activare sau cele de reacție, dar ele tind să se anuleze (prin scădere), deoarece pentru o reacție dată energiile de zero ale reactantului, stării de tranziție și produsului sunt cam aceleași. Totuși, pentru rezultate precise, energiile de zero trebuie adăugate la energiile 'totale' (electronică + repulsia nucleară). Energiile de zero (la fel ca și frecvențele) sunt corectate prin înmulțirea cu un factor empiric [8].

2.7. Tehnici de optimizare

Tehnicile de optimizare au în vedere localizarea punctelor staționare, în majoritatea situațiilor dorindu-se găsirea minimului energetic iar în alte cazuri a punctelor de șa de ordinul I. Multe probleme din chimia computațională pot fi formulate ca optimizări ale unor funcții multidimensionale. Cea mai simplă modalitate de minimizare a funcției este de a aborda câte o variabilă odată și apoi de a trece la variabila următoare. Această situație necesită doar capacitatea de a calcula valoarea funcției pentru un anumit set de variabile. Deoarece depinde de variabile, pentru localizarea minimului sunt necesare mai multe cicluri de calcule. De aceea toate metodele de optimizare folosite în chimie determină, prima derivată a funcției în raport cu toate variabilele (gradientul **g**) în urma unui calcul analitic, direct și nu ca diferențiere

numerică în pași a variabilelor, iar unele metode evaluează analitic - chiar și matricea derivatelor de ordinul al II-lea (Hessianul **H**).

Funcția care trebuie optimizată, precum și derivatele sale, sunt calculate cu o precizie finită ce depinde de programul computațional în sine. De aceea punctele staționare nu pot fi localizate exact, și prin urmare gradientul poate fi scăzut până la o anumită valoare sub care impreciziile numerice ale funcțiilor vor afecta comportamentul real al funcției. În practică, optimizarea se consideră că a convers dacă gradientul și RMS au fost micșorate sub o anumită valoare limită. În anumite situații aceasta poate constitui o problemă, deoarece o funcție cu o suprafață aproape planară poate satisface aceste criterii, fără a conține însă un punct staționar.

2.7.1. Tehnici de minimizare

Pot fi descrise trei clase principale de metode folosite în mod curent la localizarea minimelor, fiecare având avantaje şi dezavantaje specifice, după cum se detaliază în cele ce urmează.

2.7.1.1. Metoda celei mai rapide descreșteri (steepest descent)

Metoda SD folosește derivata I-a a energiei potențiale în funcție de coordonatele carteziene [3,4]. Mișcarea pe suprafața de potențial are loc de-a lungul pantei cele mai abrupte a forțelor interatomice. Scăderea este însoțită de adăugarea unui increment la coordonate în direcția gradientului negativ $\boldsymbol{d} = -\boldsymbol{g}$ al energiei potențiale:

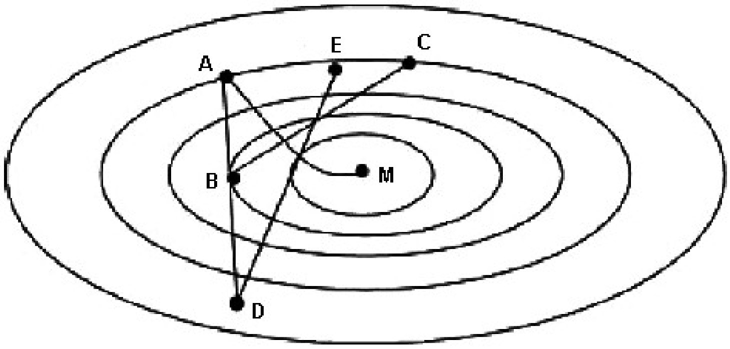


Figura 2.10. Modul de acțiune al algoritmului SD.

Fie de exemplu suprafața de potențial din Figura 2.10 reprezentată prin liniile de echipotențial, al cărei punct de minim este M. Dacă minimizarea începe în punctul A și se face cu pași mici minimizarea urmează calea globală A-M. Dacă primul pas este mare calea urmată ar putea fi A-B apoi un nou pas mare pe direcția gradientului cel mai mare ar putea duce

sistemul în C, apărând oscilații. Un pas inițial prea mare ar putea plasa sistemul în D, care urmat de D-E duce la divergență.

Metoda SD este foarte sigură; ea va scădea întotdeauna valoarea funcției reușind să localizeze minimul. Prezintă însă și dezavantaje: deoarece căutările liniare succesive sunt perpendiculare, schimbarea direcției conduce la un drum oscilant spre minim, nereușind depistarea sa precisă, procedeul fiind lent. O linie de căutare precisă necesită evaluarea funcției de-a lungul fiecărei direcții de căutare. Mărimea pasului poate fi constantă sau poate depinde de mărimea gradientului.

Această metodă micșorează rapid forțele pe atom, lucru folositor pentru eliminarea (cu un efort computațional minim), a interacțiunilor de nelegătură mari întâlnite adesea la structurile inițiale. Totuși, convergența lentă o recomandă doar pentru inițierea optimizării. Deși prin natura sa poate localiza doar minimele, simplitatea și precizia găsirii direcției de minimizare o fac potrivită pentru situațiile în care alte metode dau greș.

2.7.1.2. Metoda gradientului conjugat

Metoda *gradientului conjugat* (GC, Figura 2.11) diferă de metoda SD prin folosirea la dirijarea minimizării atât a gradientului curent cât și a direcției de căutare anterioare. Avantajul acestei tehnici este faptul că folosește istoria minimizării la calcularea direcției de căutare și astfel converge mai rapid decât metoda SD [3,4]. Algoritmul mai conține și un factor de scală pentru determinarea mărimii pasului, găsind astfel valoarea sa optimă.

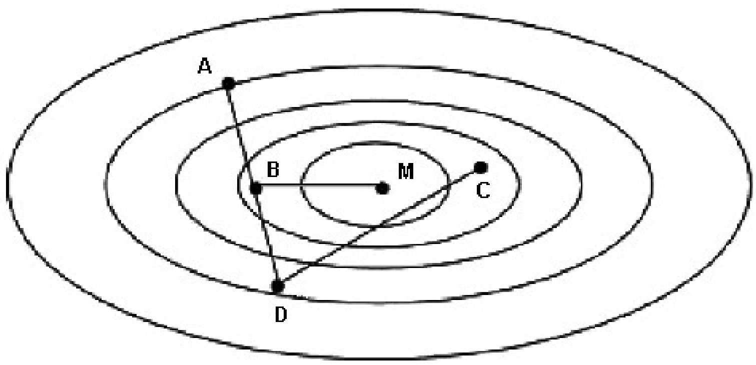


Figura 2.11. Prezentarea minimizării cu gradient conjugat.

Un sistem molecular poate atinge minimul după al doilea pas dacă primul este de la A la B. Dacă primul pas este prea mare plasând sistemul la D, al doilea pas îl plasează în apropierea minimului deoarece algoritmul tine cont de pasul anterior. Prin urmare, deși primul

pas este echivalent pasului SD, căutările următoare au loc de-a lungul unei linii care este o combinație între gradientul negativ curent și direcția de căutare anterioară:

$$\boldsymbol{d}_i = -\boldsymbol{g}_i + \beta_i \boldsymbol{d}_{i-1} \tag{2.19}$$

unde β este parametrul submetodei alese (de exemplu Fletcher-Reeves sau Polak-Ribiere):

$$\beta_i^{FR} = \frac{\boldsymbol{g}_i^t \cdot \boldsymbol{g}_i}{\boldsymbol{g}_{i-1}^t \cdot \boldsymbol{g}_{i-1}} \qquad \beta_i^{PR} = \frac{\boldsymbol{g}_i^t \cdot (\boldsymbol{g}_i - \boldsymbol{g}_{i-1})}{\boldsymbol{g}_{i-1}^t \cdot \boldsymbol{g}_{i-1}} \tag{2.20}$$

Optimizările geometriei pentru molecule mari pot dura mult. Numărul de cicli necesari unui calcul GC este proporțional cu numărul de atomi (N), iar timpul per ciclu este proporțional cu N^2.

2.7.1.3. *Metodele Newton-Raphson*

Metodele NR dezvoltă funcția în serie în jurul punctului curent $\boldsymbol{x}_0$:

$$f(\boldsymbol{x}) = f(\boldsymbol{x}_0) - \boldsymbol{g}^t(\boldsymbol{x} - \boldsymbol{x}_0) + \tfrac{1}{2}(\boldsymbol{x} - \boldsymbol{x}_0)^t \boldsymbol{H}(\boldsymbol{x} - \boldsymbol{x}_0) \tag{2.21}$$

Dacă gradientul gradientului de ordinul doi este zero atunci:

$$(\boldsymbol{x} - \boldsymbol{x}_0) = -\frac{\boldsymbol{g}}{\boldsymbol{H}} = -\boldsymbol{H}^{-1}\boldsymbol{g} \tag{2.22}$$

Deoarece funcția reală conține termeni mai mari de ordinul doi, formula NR poate fi folosită la deplasarea iterativă spre un punct staționar [9-11]. Prin definiție, în apropierea minimului toate valorile proprii ale Hessianului sunt pozitive. Dacă însă una dintre ele este negativă, pasul în această direcție va fi de-a lungul gradientului și astfel va crește valoarea funcției, optimizarea putându-se opri într-un punct de șa de ordinul I. În general metoda NR va încerca să ajungă la cel mai apropiat punct staționar. Folosirea Hessianului inversat constituie o problemă la determinarea mărimii pasului. Dacă una din valorile sale proprii tinde spre zero, mărimea pasului tinde spre infinit și poate duce variabilele în afara zonei pentru care expansiunea Taylor de ordinul doi este reală [12].

Avantajul metodei NR este acela că în apropierea punctului staționar, dacă funcția conține numai termeni de ordinul al doilea, algoritmul va reuși localizarea sa după o singură iterație. În general însă, funcția conține termeni de ordin mai mare, dar aproximarea de ordinul al doilea devine din ce în ce mai bună în apropierea punctului staționar, astfel că gradientul va fi redus cvadratic (cu un factor de 10 după două iterații, apoi 100, apoi 10000). Pe lângă problemele legate de mărimea pasului mai apar și dificultăți legate de stocarea și diagonalizarea (inversia) matricii Hessiene.

2.7.1.3.1. Metoda Block-Diagonal

Metoda BD calculează atât derivatele de ordinul I cât și pe cele de ordinul al II-lea ale energiei potențiale în raport cu coordonatele carteziene. Aceste derivate asigură informații referitoare la panta și curbura suprafeței de potențial. Spre deosebire de metoda NR, algoritmul BD calculează numai matricea derivatelor de ordinul al doilea pentru câte un atom odată - și neglijează derivatele de ordinul al doilea în raport cu coordonatele a doi atomi. Ca și în cazul metodei GC, acest algoritm nu trebuie folosit atunci când structura moleculară este departe de minim (adică atunci când forțele interatomice sunt foarte mari) [13,14].

Metoda BD reține blocuri diagonale ale Hessianului asociate cu atomi individuali calculând matricea Hessiană 3x3 asociată atomului respectiv și cele trei componente ale gradientului și apoi inversează matricea pentru a obține noi coordonate conform formulei:

$$\boldsymbol{x}_{i+1} = \boldsymbol{x}_i + \boldsymbol{H}^{-1} \cdot \boldsymbol{g} \qquad (2.23)$$

Se trece apoi la atomul următor respectându-se procedura folosind derivatele de ordinul I și II care includ mișcările atomice anterioare. Procedura poate fi mai eficientă decât metoda gradienților conjugați. Totuși, neglijarea cuplajelor din matricea Hessiană poate duce la oscilații.

2.7.2. Optimizarea structurilor de tranziție

Localizarea minimelor este mai ușoară pentru că măcar metoda SD nu va da greș în nici o situație; este mult mai dificilă însă găsirea punctelor de șa de ordinul I, pentru că în acest caz nu există metode care să garanteze succesul. Au fost propuse multe tipuri de strategii, acestea putând fi grupate în două categorii:

– metode bazate pe interpolarea între două minime.

– metode care folosesc informații locale.

Odată găsită starea de tranziție, se poate trasa coordonata intrinsecă de reacție (IRC) care corespunde drumului steepest-descent de la starea de tranziție la reactanți și la produși.

2.7.2.1. Metodele bazate pe interpolarea dintre reactanți și produși

Aceste metode presupun cunoașterea geometrilor reactanților și produșilor, starea de tranziție fiind localizată undeva între aceste două puncte terminus. Algoritmii din această categorie se deosebesc între ei prin modul în care realizează interpolarea, unii nelocalizând de fapt starea de tranziție ci un punct în apropierea ei, geometria fiind îmbunătățită apoi cu ajutorul metodelor locale.

2.7.2.1.1. Metoda tranzitului liniar sincron

Metoda *tranzitului liniar sincron* (LST) urmăreste calea dintre reactanți și produși, localizând pe ea structura cu energia cea mai mare [15]. Algoritmul se bazează pe presupunerea că variabilele se schimbă în aceeași proporție de-a lungul căii de reacție, ceea ce este adevărat numai în cazul sistemelor simple; altfel se poate ajunge la o structură posedând două sau mai multe valori proprii negative.

2.7.2.1.2. Metoda tranzitului cvadratic sincron

Metoda *tranzitului cvadratic sincron* (QST) [16] este o variantă de îmbunătățită a LST, căutând de-a lungul unei parabole ce unește reactantul cu produsul punctul ce reprezintă maximul global și în același timp este minim în direcțiile perpendiculare pe parabolă.

2.7.2.2. Metode bazate pe informații locale

Metodele de tip local folosesc doar informații referitoare la funcție și la derivatele sale în punctul curent.

2.7.2.2.1. Metodele Newton-Raphson

Metodele NR, bazate pe îmbunătățirea Hessianului, sunt printre cele mai uzitate, deși sunt aplicabile doar în apropierea stării de tranziție, adică acolo unde Hessianul are o valoare proprie negativă, iar vectorul propriu este orientat de-a lungul coordonatei de reacție. Se reușește astfel localizarea punctelor de șa atâta timp cât vectorul propriu cel mai scăzut are o orientare corectă.

În apropierea punctului de șa, algoritmul NR maximizează energia de-a lungul direcției corespunzătoare stării de tranziție și o maximizează în toate celelalte. Mărimea pasului este determinată de alegerea parametrilor de deplasare [13].

Capacitatea metodei de a iniția o căutare înspre punctul de șa de ordinul I, chiar dacă se pornește dintr-o zonă în care Hessianul are toate valorile proprii pozitive, sugerează posibilitatea parcurgerii drumului dinspre un minim urcând spre starea de tranziție. Această modalitate de deplasare este posibilă numai dacă vectorul urmat este slab cuplat cu alții (adică derivatele de ordin mare sunt mici). Metoda NR presupune că unul din vectorii proprii ai Hessianului este direcționat spre starea de tranziție, fapt adevărat numai în condiția enunțată anterior; altfel convergența nu va reuși. Aceasta depinde și de o bună alegere a coordonatelor, care pot transforma o optimizare divergentă într-una convergentă.

În cazul metodelor *ab initio* au fost dezvoltate o serie de metode pseudo-Newton-Raphson, ale căror caracteristici de convergență sunt mai slabe, cum este GDIIS (optimizarea geometriei folosind inversia directă în subspațiul iterativ) [17-19] și care se bazează pe interpolarea geometriei și a gradientului:

$$q_n^* = \sum_i^n c_i q_i \qquad \boldsymbol{g}_n^* = \sum_i^n c_i \boldsymbol{g}_i \tag{2.24}$$

Acestea sunt generate punând condiţia ca norma unui vector de eroare să fie minimă

$$ErrF(c) = |\sum_i c_i \boldsymbol{e}_i| \quad \sum_i c_i = 1 \;\Rightarrow\; \boldsymbol{e}_i = -\boldsymbol{H}_n^{-1}\boldsymbol{g} \;\Leftrightarrow\; \boldsymbol{e}_i = \boldsymbol{g}_i \tag{2.25}$$

Algoritmul pornește cu generarea unei geometrii aproximative a stării de tranziție, bazat pe o serie de optimizări constrânse procedură numită *coordinate driving*. Ca variabile de reacție sunt alese unele coordonate interne ale moleculei, acestea fiind constrânse la anumite valori, în timp ce variabilele rămase sunt optimizate. Se dorește aflarea geometriei pentru care gradienții reziduali ai variabilelor constrânse sunt suficient de mici. Dacă se schimbă doar una sau două variabile și dacă coeficienții lor sunt mari atunci metoda constituie un succes, pentru că altfel, dacă sunt implicate mai mult de două variabile, complicațiile se pot solda cu un eșec.

Dacă variabilele nu sunt alese corect, optimizarea poate duce la o schimbare bruscă a geometriei. Mai mult chiar rezultatele optimizărilor făcute prin creșterea valorii variabilelor pot diferi semnificativ de cele rezultate în urma scăderii lor în același punct. Asta înseamnă că variabilele de reacție alese nu contribuie semnificativ la coordonata de reacție în starea de tranziție dată.

Dacă vectorul de reacție al stării de tranziție conține o singură variabilă, procedura de *coordinate driving* se va desfășura fără nici o problemă. Un exemplu tipic este rotația în jurul unei legături. Unghiurile și lungimile de legătură rămân neschimbate, coordonata de reacție fiind unghiul de torsiune. Prin „conducerea" unghiului de torsiune ales pot fi generate aproximații bune ale stărilor de tranziție conformaționale, aceasta fiind baza analizei conformaționale.

Metodele NR prezintă două puncte slabe:

- este necesară o bună geometrie de pornire
- manipularea Hessianului este dificilă din punct de vedere computațional, necesitând resurse de stocare și de calcul sporite.

Spre deosebire de minimizări, optimizările stărilor de tranziție nu pot porni de la o matrice diagonală care să fie reînnoită pe măsură ce optimizarea continuă. O căutare NR a stării de tranziție necesită definirea vectorului direcției de-a lungul căreia se maximizează energia,

adică Hessianul de pornire ar trebui să aibă o valoare proprie negativă. Acesta trebuie calculat pentru primul pas și apoi reînnoit în următorii. Dacă pe parcursul optimizării geometria nu se schimbă semnificativ, nu mai este necesară recalcularea Hessianului [20].

Alegerea setului de coordonate potrivit este mult mai critică pentru optimizările stărilor de tranziție decât în cazul minimizărilor. Un set de coordonate bun mărește regiunea de convergență, relaxând necesitatea unei geometrii de pornire bune. Pe de altă parte, un set de coordonate nepotrivit scade raza de convergență, forțând necesitatea generării unui punct de plecare foarte apropiat de starea de tranziție.

Metodele NR sunt potrivite pentru tratarea sistemelor rigide; sistemele flexibile de dimensiuni mari ce prezintă multe valori proprii mici ale Hessianului sunt mult mai bine tratate de către metodele bazate pe interpolare.

Simetria poate fi folosită și ea la ușurarea localizării stărilor de tranziție. Pentru unele reacții, în special cele în care reactantul și produsul sunt identice starea de tranziție va avea o simetrie diferită de a acestora. Prin urmare stare de tranziție poate fi găsită prin constrângerea geometriei la o anumită simetrie și minimizarea energiei. Iată de exemplu inversia amoniacului (de simetrie C_{3v}) dar a cărui stare de tranziție are o simetrie D_{3h} (Figura 2.12). Minimizarea energiei structurii a cărei geometrie a fost constrânsă la simetria D_{3h} va conduce la structura de energie minimă a acestei simetrii care este starea de tranziție.

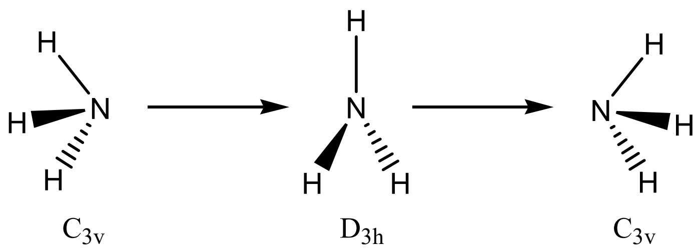


Figura 2.12. Starea de tranziție corespunzătoare procesului de inversie a amoniacului.

De aceea este bine ca identificarea punctelor staționare să se facă prin minimizarea geometriilor de simetrie ridicată. Un calcul de frecvențe pe structura corespunzătoare simetriei constrânse și minimizate va releva natura punctului staționar. Dacă este un minim sau o stare de tranziție, informațiile sunt folositoare; însă dacă se dovedește a fi un punct de șa de ordin mai mare, coordonatele normale asociate frecvențelor imaginare indică modul în care trebuie micșorată simetria pentru a produce specii de energie mai scăzută ce pot fi, fie minime fie stări de tranziție. Deoarece calculele pe simetrii înalte sunt mai facile din punct de vedere computațional decât cele pe structuri nesimetrice, cea mai eficientă strategie de abordare a investigației este concentrarea pe structuri simetrice.

2.7.2.2.2. Metoda Eigenvector Following

Metoda *Eigenvector-Following* (EF) este similară metodei NR. În locul calculării explicite a derivatelor de ordinul al doilea este folosită o matrice Hessiană diagonalizată care dă implicit derivatele de ordinul al doilea ale energiei în funcție de parametrii geometrici [21]. Geometria aproximativă de pornire este determinată empiric, algoritmul putând fi utilizat pentru structurile depărtate de minim.

Pentru localizarea stărilor de tranziție metoda EF se bazează pe un algoritm cvasi-Newton ce acționează eficient chiar și în cazul în care se pornește dintr-o zonă greșită a suprafeței de potențial. Primul pas implică o determinare inițială empirică a poziției stării de tranziție pentru care se calculează vectorul gradientului. Al doilea pas constă în diagonalizarea Hessianului și determinarea caracteristicilor locale ale suprafeței (numărul de valori proprii negative). Urmează apoi determinarea structurii Hessianului: dacă acesta nu are numărul necesar de valori proprii negative, se va determina pentru care din moduri suprapunerea cu vectorul propriu urmat este maximă. În final se va determina convergența SCF-ului.

Dacă criteriile sunt satisfăcute, se va opri în acest punct ce reprezintă poziția stării de tranziție. Dacă criteriile de convergență nu sunt atinse, atunci se va calcula energia și vectorul gradientului într-un nou punct (în cazul în care numărul de pași nu a fost depășit). Această procedură poate fi utilă și pentru obținerea unei geometrii de pornire bune în cazul în care Hessianul are o singură valoare proprie negativă.

2.7.2.2.3. Metoda gradienților externi

Deoarece nici o metodă nu garantează găsirea tuturor stărilor de tranziție, este imposibil de dovedit inexistența uneia. O metodă alternativă de localizare a punctelor staționare se bazează pe urmărirea gradientului extern (GE) ce reprezintă curba mono-dimensională compusă din punctele în care derivata gradientului normat este zero, în condițiile în care energia este constantă [22].

Aceasta este echivalentă condiției că gradientul este un vector propriu al Hessianului:

$$\frac{\partial|\boldsymbol{g}|}{\partial q}=0 \quad , \quad E(q)=ct. \quad \Leftrightarrow \quad \boldsymbol{Hg}=\varepsilon\boldsymbol{g} \tag{2.26}$$

În punctele staționare există curbe GE direcționate spre toți vectorii proprii ai Hessianului și urmărind aceste căi este posibilă localizarea mai multor puncte staționare de pe o suprafață de potențial. O reprezentare completă a tuturor căilor va localiza toate punctele staționare, inclusiv punctele de șa de ordin mai mare, nu doar stările de tranziție și minimele. Gradienții externi au adesea traiectorii și forme ciudate (bifurcări, puncte de întoarcere) până

să atingă punctul staționar. Algoritmul de căutare necesită derivata de ordinul al treilea a energiei în fiecare punct complicând astfel calculul și limitând aria de aplicabilitate la sisteme mici. Cu toate acestea, GE este una din puținele metode ce poate stabili cu certitudine existența unei stări staționare, iar din punctul de vedere al geometriei poate fi considerată ca fiind echivalentă unui calcul de interacțiune configurațională completă.

2.7.2.3. Metode IRC

Metodele discutate anterior se concentrează asupra localizării, pe suprafața energetică de potențial, a diferite tipuri de puncte staționare. Punctele de interes pentru discutarea reacțiilor chimice sunt minimele corespunzătoare reactanților și produșilor și punctele de șa corespunzătoare stărilor de tranziție. Odată localizată o stare de tranziție, trebuie verificat dacă ea conectează într-adevăr punctele în discuție. Pentru o stare de tranziție coordonata de reacție este coordonata normală de vibrație asociată frecvenței imaginare, iar observarea mișcărilor atomice corespunzătoare poate constitui o bună indicație asupra corectitudinii determinării stării de tranziție. Trebuie stabilită astfel calea de energie minimă care conectează cele două minime, adică coordonata intrinsecă de reacție (IRC) [23]. Calea IRC este definită de ecuația diferențială:

$$\frac{dq}{ds} = -\frac{\boldsymbol{g}}{|\boldsymbol{g}|} = \mathbf{v} \qquad (2.27)$$

unde q reprezintă coordonatele, s lungimea căii, iar v gradientul normat.

Determinarea IRC necesită rezolvarea acestei ecuații pornind de la o geometrie deviată puțin de la starea de tranziție de-a lungul coordonatei normale a frecvenței imaginare. Există mai multe modalități de urmărire a coordonatei intrinseci de reacție bazate pe ecuația (2.27).

Cea mai avansată metodă și care nu se bazează pe integrarea ecuației diferențiale este cea elaborată de Gonzales și Schlegel [24]. Pornind de la o serie de optimizări constrânse sunt generate punctele de pe coordonata de reacție cu o mărime a pasului ½Δs de-a lungul direcției curente. Energia este apoi minimizată pe o hipersferă de aceeași rază plasată în punctul respectiv. Procedeul GS (Figura 2.13) ne asigură că tangenta la coordonata de reacție este corectă în fiecare punct, permițând mărimi mari ale pașilor deși pentru atingerea convergenței fiecare optimizare constrânsă necesită calcularea unui mare număr de gradienți.

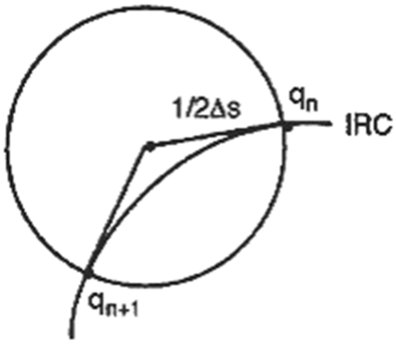


Figura 2.13. Ilustrarea metodei de optimizare GS
pentru urmărirea unei coordonate intrinseci de reacție.

2.7.3. Fitarea rezultatelor PES pe ecuații analitice

Odată determinată suprafața de potențial, ea este adesea fitată pe o funcție analitică, deoarece analizarea unei funcții necesită o putere de calcul mult mai redusă decât lucrul direct cu rezultatele calculului. Desigur că, pentru a obține rezultate relevante, forma suprafeței analitice trebuie să fie cât mai apropiată de cea reală.

Sunt mai multe criterii specifice de fitare a rezultatelor PES pe ecuații analitice. Funcția analitică trebuie:

- să caracterizeze cât mai precis curba asimptotică de la reactant la produs.
- să aibă proprietățile de simetrie corecte ale sistemului.
- să reprezinte cât mai precis potențialul real în zonele pentru care sunt disponibile date experimentale sau teoretice (neempirice).
- să conecteze regiunile de interacțiune într-un mod cât mai realist din punct de vedere fizic.
- funcția de interpolare și derivatele sale trebuie să aibă o formă algebrică cât mai simplă.
- să necesite un număr de puncte de date cât mai mic, care să dea o fitare cât mai bună.
- să conveargă la o suprafață reală pe măsură ce cantitatea de date crește.

Funcția analitică PES este adesea o însumare a unor termeni de ordinul doi și trei. Se folosesc funcții spline, Morse, polinomiale și dezvoltări în serie Taylor.

2.7.4. Complexitatea suprafețelor de potențial

Majoritatea suprafețelor energetice de potențial sunt extrem de complexe. Elber și Karplus au analizat prin dinamica moleculară mioglobina, găsind pentru structura proteinei native două mii de minime accesibile, numărul de conformații posibile fiind mult mai mare [25]. Consecințele acestei complexități sunt următoarele:

- O singură structură stabilă nu poate reprezenta precis proprietățile moleculei; de aceea trebuie investigate toate structurile accesibile termic.
- Căutarea minimului global pentru moleculele mari este imposibilă.

Suprafețele de potențial pot depinde dramatic de metoda utilizată. Spre exemplu, Jensen şi Gordon au calculat suprafața energetică de potențial a glicinei prin metode semiempirice și *ab initio* [27]. Acest studiu este de mare interes pentru dezvoltarea de câmpuri de forțe în mecanica moleculară, deoarece rezultatele acestor calcule servesc ca modalitate de verificare comparativă. S-a stabilit că suprafața de potențial este dependentă de setul de bază. În cazul metodei *ab initio* (HF/6-31G*) s-au găsit opt puncte staționare corespunzând unor simetrii C_1 inclusiv 4 minime. Prin metode semiempirice (AM1 şi PM3) au fost găsite 3 minime, dintre care doar unul a corespuns conformațional suprafeței de potențial HF/6-31G*.

2.8. Concluzii

Suprafața energetică de potențial reprezintă cea mai completă descriere a tuturor conformerilor, izomerilor și mișcărilor accesibile din punct de vedere energetic ale unui sistem. Minimele de pe suprafață corespund geometrilor optimizate; minimul cu energia cea mai joasă se numește minim global. Minimele locale sunt cele corespunzătoare conformerilor sau izomerilor cu energie mai înaltă. Punctul de șa de pe o suprafață de potențial este structura de tranziție dintre reactanți și produși. Determinarea suprafețelor energetice de potențial ajută la studierea dinamicii reacțiilor și la determinarea proprietăților vibraționale ale moleculelor.

Determinarea precisă a funcției de undă electronice este foarte dificilă. Construirea unei suprafețe de potențial pentru molecule conținând mai mult de 3-4 atomi este practic imposibilă. Restrângând însă calculele la o zonă de interes din punct de vedere chimic se pot obține informații folositoare. Zonele de interes sunt de obicei aranjamentele nucleare ce prezintă energii scăzute cum sunt de exemplu mișcările în apropierea unui minim și care reprezintă vibrațiile nucleare. Reacțiile chimice care corespund unor mișcări mai ample pe suprafața de potențial pot fi descrise prin localizarea căilor cu energie scăzută care unesc minimele.

Chimia reprezintă de fapt studiul punctelor staționare de pe suprafața de potențial: în studiul moleculelor mai mult sau mai puțin stabile ne concentrăm asupra minimelor, iar în investigarea reacțiilor studiem trecerea moleculei de la un minim la altul prin intermediul unei stări de tranziție.

3. Elemente de mecanică moleculară

Mecanica moleculară (MM) - este adesea singura metodă care se poate lua în considerare pentru a modela sisteme chimice mari și asimetrice, cum sunt proteinele și polimerii organici sintetici. Mecanica moleculară [5] este practic o metodă empirică ce neglijează tratamentul explicit al electronilor pentru predicția proprietăților chimice ale moleculelor, bazându-se pe legile fizicii clasice. Prin urmare, calculele de mecanică moleculară nu pot descrie probleme cum ar fi scindarea sau formarea de legături chimice, unde domină efectele electronice și cuantice. Mai mult, metodele de MM sunt dependente de sistem; predicțiile energetice nu au sens ca și valori absolute și sunt folositoare doar pentru studii comparative. În ciuda acestor limitări, mecanica moleculară asigură o punte de legătură între mecanica cuantică și cea clasică. Avantajul metodei este efortul computațional scăzut, permițând astfel studiul unor molecule foarte mari.

Caracteristicile de bază [8] ale metodelor de mecanică moleculară sunt:

- Fiecare atom (electron și nucleu) este reprezentat de către o particulă cu o masă caracteristică.
- O legătură chimică este reprezentată de către un 'resort' cu o constantă de forță caracteristică, determinată de energia potențială a interacțiunii dintre cei doi atomi. Funcțiile de potențial energetic descriu fenomene intramoleculare cum sunt alungirea și deformarea legăturilor și torsiunile, precum și fenomene intermoleculare cum sunt interacțiunile electrostatice și forțele van der Waals.
- Funcțiile de potențial energetic se bazează pe parametri empirici sau obținuți din date experimentale sau în urma unor altor calcule teoretice.

Metodele de mecanică moleculară curente sunt caracterizate de un anumit set de funcții de potențial energetic [8] folosite la descrierea forțelor chimice, denumit câmp de forțe. Aceste câmpuri de forțe depind de:

- Dispunerea atomilor (lungimea legăturilor).
- Tipurile de atomi, adică caracteristicile unui element într-un anume context chimic (ex. carbon – carbonilic versus carbon – metilic).
- Unul sau mai multe seturi de parametri ce corelează tipurile de atomi și caracteristicile legăturii lor cu date empirice.

Exemple de câmpuri de forțe [1] de mecanică moleculară folosite frecvent:

- AMBER *(Assisted Model Building with Energy Refinement)* – a fost dezvoltat pentru studiul biomoleculelor, cum ar fi proteine și nucleotide.
- CHARMM *(Chemistry at HARvard Molecular Mechanics)* – deasemenea conceput pentru studii biologice și farmaceutice dar aplicat și pentru macromolecule.
- MM*x (MM2, MM3 etc)* – optimizate pentru studii structurale și termodinamice ale moleculelor nepolare mici. Acestea includ corecții de fitare pentru suprafețele de potențial energetic ale legăturilor și ale unghiurilor de legătură, permițând efecte non-armonice în vibrațiile moleculare. Diferitele versiuni MM*x* diferă în funcție de parametrizare, versiunile mai moderne corectând din deficiențele predecesoarelor.
- OPLS *(Optimised Potentials for Liquid Simulations)* – este optimizat pentru reproducerea proprietăților fizice ale biomoleculelor în soluții lichide.

Dacă în abordarea mecanicii moleculare toți atomii sunt tratați ca sfere și toate legăturile chimice ca stațiuni, atunci forțele care acționează între atomii unui sistem studiat sunt calculate prin intermediul unui potențial care, la rândul său, este calculat cu ajutorul unui câmp de forță pre-parametrizat. Un potențial mecanic molecular tipic (V) în mecanica moleculară are o formă de tipul:

$$V = \sum_{bonds} \frac{1}{2} k_b (r - r_0)^2 + \sum_{angles} \frac{1}{2} k_\theta (\theta - \theta_0)^2 + \sum_{improper} \frac{1}{2} k_\chi (\chi - \chi_0)^2 + \sum_{dihedrals} k_\varphi [1 + \cos(n\varphi - \delta)] + \sum_{i>j} \frac{q_i q_j}{4\pi\varepsilon_0 r_{ij}} + \sum_{i>j} \varepsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}}\right)^{6} \right] \quad (3.1.)$$

Primul termen al potențialului descrie întinderea tuturor legăturilor chimice prezente în sistem, cu k_b fiind o constantă preparametrizată, r distanța dintre atomii implicați în legătura chimică și r_0 lungimea legăturii de echilibru. Aceasta este de fapt o aplicare directă a legii lui Hooke pentru potențialV_{Hooke} al unui resort elastic (arc):

$$V_{Hooke} = \frac{k}{2} x^2 \quad (3.2)$$

unde k este o constantă de proporționalitate și x este deplasarea arcului. În mod similar, al doilea termen din ecuația 3.1 se ocupă cu îndoirea unghiurilor; θ reprezintă unghiul dintre trei atomi, θ_0 unghiul de legătură de echilibru și k_θ este constantă pre-parametrizată. Al treilea termen este necesar pentru a asigura planaritatea unor grupări particulare (cum ar fi, de exemplu, atomii de carbon din inele aromatice) - și rezultă ca o consecință a incapacității termenilor anteriori de a descrie corect planaritatea unor astfel de compuși. În consecință, acest

termen descrie contribuția pozitivă la energia totală a acelor mișcări în afara planului. Al patrulea termen descrie îndoirea unghiului diedrului între 4 atomi neplanari (în mod similar, χ este unghiul diedru, χ_0 unghiul diedrului de echilibru și k_χ o constantă pre-parametrizată). Al cincilea termen reprezintă interacțiunile electrostatice și este prevăzut de legea clasică Coulomb. Astfel, $q_{i,j}$ reprezintă sarcina atomului i sau j, r_{ij} distanța dintre ele și ε_0 este constanta dielectrică a vidului. Ultimul termen al ecuației 7 constă din potențialul Lennard-Jones care descrie interacțiuni pe distanță lungă, cum ar fi interacțiunile van der Waals și de dispersie. Termenul ε_{ij} este o constantă pre-parametrizată, σ_{ij} reprezintă distanța la care acest potențial este zero între atomul i și j, iar r_{ij} este distanța dintre cei doi atomi. The$\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}}\right)^{12}$ termenul ține seama de repulsia bazată pe excluderea Pauli găsită la distanță apropiată, în timp ce termenul $\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}}\right)^{6}$ descrie interacțiuni van der Waals atractive pe rază lungă și interacțiuni de dispersie.

Câmpul de forțe constă dintr-un set de constante („k” din ecuația 3.1) care sunt date pentru fiecare tip de atom dintr-un sistem chimic specific. De exemplu, dacă un câmp de forță este parametrizat pentru molecule organice, acesta va avea parametri nu numai pentru atomii cei mai întâlniți, ci și pentru tipurile de legături pe care le pot furniza. Astfel, o legătură dublă C=C va avea parametri diferiți față de o legătură simplă C-C. Acest tip de calcul începe cu alocarea parametrilor câmpului de forță pe fiecare atom care cuprinde sistemul studiat. Interacțiunea potențială dintre fiecare doi atomi prezenți în sistem este calculată ulterior prin ecuația 3.1. Din potențialul obținut, se pot calcula forțele (F) care acționează asupra fiecărui atom, prin ecuația de mișcare a lui Newton, așa cum se arată mai jos:

$$F = -\nabla V = ma = m\frac{d^2r}{dt^2} \qquad (3.3)$$

unde ∇ este operatorul nabla, m masa atomului, a accelerația, r dislocarea spațială și t timpul. Având forțele calculate pentru fiecare atom, traiectoria lor în spațiu poate fi calculată în continuare cu ajutorul, de exemplu, a algoritmului Verlet care calculează poziția viitoare a unui atom, $r(t + \Delta t)$, pornind de la poziția lui inițială, $2r(t)$ și poziția lui anterioară $r(t - \Delta t)$ și forța aplicată asupra lui, dând astfel termenul final $\left(\frac{F_{(t)}}{m}\right)\Delta t^2$:

$$r(t + \Delta t) = 2r(t) + r(t - \Delta t) + \left(\frac{F_{(t)}}{m}\right)\Delta t^2 \qquad (3.4)$$

Diferențele dintre diversele metode de mecanică moleculară țin în general de patru factori (1) valorile alese pentru constantele din câmpul de forțe, (2) tipurile de ecuații folosite pentru fiecare dintre termenii de tipul celor descriși în ecuația 3.1, (3) numărul de termeni/ecuații, respectiv (4) tipurile de sistem pentru care se face parametrizarea.

Tradițional, așa cum s-a mai spus aproximațiile inerente metodelor MM implică o incapacitate de a descrie fenomene/proprietăți care implică explicit elemente de structură electronica – în primul rând formarea și ruperea legăturilor chimice. Totuși, încercări de a descrie reacții chimice cu ajutorul unor metode MM parametrizate pentru acest lucru au fost raportate cu un oarecare succes.

4. Metode *ab initio* de determinare a structurii moleculare

4.1. Ecuația lui Schrödinger pentru un sistem molecular

Conform mecanicii cuantice energia stării staționare a unei molecule se poate descrie cu ajutorul soluțiilor ecuației Schrödinger [1-3]:

$$\mathbf{H}\Psi = \mathrm{E}\Psi \qquad (4.1)$$

H – Hamiltonianul, este operatorul diferențial ce reprezintă energia totală a moleculei.

E – este valoarea numerică a energiei stării respective.

Ψ – este funcția de undă asupra căreia acționează Hamiltonianul.

Hamiltonianul reprezintă operațiile necesare evaluării energiei. Astfel, el conține cei cinci termeni ce compun energiile cinetice și potențiale ale sistemului:

Energia cinetică: 1. a nucleelor
3. a electronilor

Energia potențială datorată: 2. repulsiilor nucleu-nucleu
4. atracțiilor nucleu-electron
5. repulsiilor electron-electron

Astfel, Hamiltonianul total este dat de expresia [4]:

$$\mathbf{H} = -\sum_{I=1}^{N}\frac{P_I^2}{2M_I} + \sum_{I=1}^{N-1}\sum_{J=I+1}^{N} e^2 Z_I Z_J R_{IJ}^{-1} - \frac{h^2}{8\pi^2 m^2}\sum_{i=1}^{n}\nabla_i^2 - \sum_{i=1}^{n}\sum_{I=1}^{N} e^2 Z_I r_{iI}^{-1} + \sum_{i=1}^{n-1}\sum_{j=i+1}^{n} e^2 r_{ij}^{-1} \qquad (4.2)$$

1. 2. 3. 4. 5.

unde:

P este impulsul nuclear

M este masa nucleară

I, J sunt indicii corespunzători nucleelor

i, j sunt indicii corespunzători electronilor

N(n) numărul de particule

m masa electronului

Z sarcina nucleară

e sarcina electronului

R_{IJ} este distanța dintre nucleele I și J

r_{iI} este distanța de la nucleul I la electronul i

r_{ij} distanța dintre electronii i și j

∇^2_i este operatorul Laplacian (descrie mișcarea tridimensională a electronilor)

Folosirea Hamiltonianului total nu permite rezolvarea exactă a ecuației Schrödinger. De aceea se iau în considerare o serie de aproximații simplificatoare.

4.2. Aproximații folosite în rezolvarea ecuației Schrödinger

4.2.1. Aproximația Born-Oppenheimer

Aproximația Born-Oppenheimer este prima din cele câteva aproximații folosite la simplificarea soluției ecuației Schrödinger. Se știe că masa nucleelor este mult mai mare decât masa electronului. Prin urmare electronii se mișcă mult mai repede decât nucleele și răspund instantaneu la schimbările pozițiilor nucleare, deci distribuția electronică din sistemul molecular depinde doar de poziția nucleelor. În această aproximație presupunem nucleele ca având o poziție fixă, în raport cu mișcarea electronilor, care poate fi descrisă ca petrecându-se în câmpul nucleelor fixe [1].

Aproximația Born-Oppenheimer permite împărțirea Hamiltonianului în două părți (nucleară și electronică), astfel încât cele două părți ale problemei să fie rezolvate independent. Se poate construi Hamiltonianul electronic care neglijează termenii energiei nucleelor (1 și 2 în ecuația 4.2):

$$\mathbf{H_{el}} = -\frac{h^2}{8\pi^2 m^2}\sum_{i=1}^{n}\nabla_i^2 - \sum_{i=1}^{n}\sum_{I=1}^{N} e^2 Z_I r_{iI}^{-1} + \sum_{i=1}^{n-1}\sum_{j=i+1}^{n} e^2 r_{ij}^{-1} \qquad (4.3)$$

3. 4. 5.

Hamiltonianul electronic este introdus în expresia ecuației Schrödinger pentru a descrie mișcarea electronilor în câmpul nucleelor fixe:

$$H_{el}\Psi_{el}(r,R)=E_{ef}(R)\ \Psi_{el}(r,R) \qquad (4.4)$$

unde r,R reprezintă coordonatele electronilor, respectiv nucleelor [4].

Rezolvarea acestei ecuații pentru funcția de undă electronică va conduce la funcția de undă a potențialului nuclear efectiv E_{ef} ce depinde de coordonatele nucleare.

4.2.2. Aproximaţia Combinaţiei Liniare a Orbitalilor Atomici

Funcțiile monoelectronice moleculare orbitale ϕ_i pot fi descrise ca o combinare liniară a orbitalilor atomici:

$$\phi_i(1) = \sum_j c_{ij}\chi_j(1) \qquad (4.5)$$

unde χ_j este un orbital atomic iar c_{ij} un coeficient scalar [1, 10]. Fiecare ϕ_i este un orbital molecular rezultat al combinării liniare a orbitalilor atomici iar metoda se numește LCAO-MO. Această abordare are avantajul descrierii formei orbitalilor (s, p, d, f), a distribuției electronice în apropierea nucleului. Dacă se dorește varierea E_{el} prin intermediul ϕ, se pot schimba valorile coeficienților fiecărui orbital atomic până când funcția de undă totală ψ este optimizată în raport cu fiecare funcție monoelectronică ϕ.

4.2.3. Aproximația Hartree-Fock

Pentru sisteme *n*-electronice funcția de undă totală se poate aproxima ca un produs de *n* funcții moleculare monoelectronice.

$$\psi_{tot} = \phi_a(1) \cdot \phi_b(2) \cdot \phi_c(3) \cdot \ldots \cdot \phi_n(i) \tag{4.6}$$

Astfel ψ este produsul funcțiilor monoelectronice, fiecare din acestea fiind un orbital.

Funcția de undă determinant

Electronii sunt fermioni (particule elementare descrise de statistica Fermi-Dirac având numărul cuantic de spin semiîntreg). Cerințele minime pentru funcțiile de undă multifermionice sunt antisimetria la interschimbarea electronilor și echivalența lor. Astfel, nici o proprietate fizică a sistemului nu se poate schimba doar la o simplă renumerotare a electronilor. Deci din punct de vedere matematic ψ trebuie să fie antisimetrică la permutarea a doi electroni [3-5]:

$$\mathbf{P}_{1,2}(\psi) = -\psi \tag{4.7}$$

unde $P_{1,2}$ este un operator care permută pozițiile electronilor 1 și 2.

De exemplu, să considerăm funcția de undă totală a unei molecule bielectronice:

$$\psi = \phi_a(1) \cdot \phi_b(2) \tag{4.8}$$

$$\mathbf{P}_{1,2}(\psi) = \phi_a(1) \cdot \phi_b(2) \neq -\psi \tag{4.9}$$

Astfel ψ nu este o funcție de undă corectă. Dacă însă luăm în considerare o funcție de undă compusă din combinarea liniară a orbitalilor monoelectronici:

$$\psi' = \phi_a(1) \cdot \phi_b(2) - \phi_a(2) \cdot \phi_b(1) \tag{4.10}$$

$$\mathbf{P}_{1,2}(\psi') = \phi_a(2) \cdot \phi_b(1) - \phi_a(1) \cdot \phi_b(2) = -\psi' \tag{4.11}$$

Deci ψ' este o funcție de undă corectă. Se observă că aceasta este determinantul unei matrici simple. Astfel ψ' se poate scrie ca un determinant:

$$\psi = \begin{vmatrix} \phi_a(1) & \phi_b(1) \\ \phi_a(2) & \phi_b(2) \end{vmatrix} \qquad (4.12)$$

Operația matematică de calculare a determinantului are ca efect obținerea unei sume antisimetrice de orbitali monoelectronici ϕ. Funcția de undă se poate scrie sub forma unui determinant Slater care pentru o moleculă descrie o singură configurație electronică:

$$\psi = \begin{vmatrix} \phi_a(1) & \phi_b(1) & \phi_c(1) & \cdots & \phi_n(1) \\ \phi_a(2) & \phi_b(2) & \phi_c(2) & \cdots & \phi_n(2) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_a(i) & \phi_b(i) & \phi_c(i) & \cdots & \phi_n(i) \end{vmatrix} \qquad (4.13)$$

Suprapunerea orbitală

Produsul funcțiilor de undă produce probabilități. Dacă integrăm după toate valorile posibile ale celor trei coordonate spațiale *x, y,* z cât și după *s*, coordonata de spin (simbolizarea dv reprezintă elementul de volum al spațiului electronilor):

$$\int \phi_a(i)\phi_a(i)d\mathrm{v} \equiv 1 \qquad (4.14)$$

$$\int \phi_a(i)\phi_{ba}(i)d\mathrm{v} \equiv 0 \qquad (4.15)$$

Aceste integrale se numesc integrale de suprapunere deoarece descriu suprapunerea spațială a celor doi orbitali. Integrala (4.14) reprezintă condiția de normare, adică probabilitatea găsirii electronului din orbitalul ϕ_a în spațiu. Bineînțeles că această probabilitate este exact unitatea. Integrala (4.15) este zero deoarece orbitalii monoelectronici trebuie să fie ortogonali, cerință impusă de principiul lui Pauli. Aceasta este însă strict adevărat numai pentru anumite funcții de undă, care se zic a fi normalizate:

$$\psi_{normat} = \frac{1}{\sqrt{n!}} \cdot \begin{vmatrix} \phi_a(1) & \phi_b(1) & \phi_c(1) & \cdots & \phi_n(1) \\ \phi_a(2) & \phi_b(2) & \phi_c(2) & \cdots & \phi_n(2) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_a(i) & \phi_b(i) & \phi_c(i) & \cdots & \phi_n(i) \end{vmatrix} \qquad (4.16)$$

unde n reprezintă numărul de funcții de undă din care este construit determinantul.

Principiul Variațional

Termenul energetic al ecuației lui Schrödinger poate fi extras prin înmulțire în ambele părți cu ψ integrare și rearanjare [5]:

$$E_{el} = \frac{\int \psi H_{el} \psi d\mathrm{v}}{\int \psi \cdot \psi d\mathrm{v}} \qquad (4.17)$$

Expresia (4.16) are neajunsul că, dacă ψ este o funcție complexă, atunci ψ^2dv nu este un număr real. De aceea, pentru a include și această posibilitate se folosește conjugata sa complexă ψ^*, astfel că $\psi^* \psi = |\psi|^2$ este un număr real, așa cum este normal pentru o probabilitate.

$$E_{el} = \frac{\int \psi^* H_{el} \psi d\mathrm{v}}{\int \psi^* \psi d\mathrm{v}} \qquad (4.18)$$

Deoarece pentru funcțiile de undă normate probabilitate de găsire a electronului undeva în spațiu este 1, ecuația (4.17) se poate simplifica iar valoarea energiei electronice a sistemului este dată de expresia:

$$E_{el} = \psi^* \mathbf{H_{el}} \psi d\mathrm{v} \qquad (4.19)$$

Valoarea energiei corespunzătoare oricărei funcții a coordonatelor electronice va fi întotdeauna mai mare decât energia funcției de undă exacte:

$$E_{el} \geq E_{exactă} \qquad (4.20)$$

Energia funcției de undă exacte reprezintă o limită inferioară a energiei calculate, astfel că se pune problema găsirii setului de coeficienți care să minimizeze energia funcției de undă rezultată. Cu alte cuvinte valoarea energiei evaluată cu o funcție de undă inexactă este întotdeauna mai mare decât valoarea reală a energiei. Prin urmare energia cea mai scăzută este asociată celei mai bine aproximate funcții de undă iar minimizarea energiei este echivalentă optimizării funcției de undă.

Ecuația Hartree-Fock

Pornind de la ecuația 4.10 și punând condiția de normare se obține:

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\phi_a(1) \cdot \phi_b(2) - \phi_a(2) \cdot \phi_b(1) \right] \qquad (4.21)$$

Substituind în ecuația 4.18 rezultă:

$$E_{el} = \frac{1}{2} \int \left[\phi_a(1) \cdot \phi_b(2) - \phi_a(2) \cdot \phi_b(1) \right] \mathbf{H_{el}} \left[\phi_a(1) \cdot \phi_b(2) - \phi_a(2) \cdot \phi_b(1) \right] d\mathrm{v} \qquad (4.22)$$

În cazul expresiei Hamiltonianului electronic (ecuația 4.3) termenii 3 și 4 depind de coordonatele unui electron astfel că expresia sa poate fi scrisă:

$$\mathbf{H_{el}} = \sum_{i}^{n} \mathbf{H_i} + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^{n} e^2 r_{ij}^{-1} \qquad (4.23)$$

substituindu-l în ecuația rezultă:

$$E_{el} = \frac{1}{2} \int [\phi_a(1) \cdot \phi_b(2) - \phi_a(2) \cdot \phi_b(1)] \left[\sum_{i}^{n} \mathbf{H_i} + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^{n} e^2 r_{ij}^{-1} \right] [\phi_a(1) \cdot \phi_b(2) - \phi_a(2) \cdot \phi_b(1)] d\mathrm{v} \qquad (4.24)$$

care prin rearanjare va da:

$$\begin{aligned} E_{el} &= \frac{1}{2} \int [\phi_a(1) \cdot \phi_b(2) - \phi_a(2) \cdot \phi_b(1)] \cdot \sum_{i}^{n} \mathbf{H_i} \cdot [\phi_a(1) \cdot \phi_b(2) - \phi_a(2) \cdot \phi_b(1)] d\mathrm{v} + \\ &+ \frac{1}{2} \int [\phi_a(1) \cdot \phi_b(2) - \phi_a(2) \cdot \phi_b(1)] \cdot \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^{n} e^2 r_{ij}^{-1} \cdot [\phi_a(1) \cdot \phi_b(2) - \phi_a(2) \cdot \phi_b(1)] d\mathrm{v} \end{aligned} \qquad (4.25)$$

Această ecuație este compusă din doi termeni. Primul cuprinde coordonatele unui sigur electron iar al doilea coordonatele a doi electroni.

Ținând seama de echivalența electronilor, termenul monoelectronic poate fi simplificat:

$$\begin{aligned} &\frac{1}{2} \int [\phi_a(1) \cdot \phi_b(2) - \phi_a(2) \cdot \phi_b(1)] \cdot \sum_{i}^{n} \mathbf{H_i} \cdot [\phi_a(1) \cdot \phi_b(2) - \phi_a(2) \cdot \phi_b(1)] d\mathrm{v} \\ &= \frac{1}{2} \left[2 \int \phi_a(1) \mathbf{h_1} \phi_a(1) + 2 \int \phi_a(1) \mathbf{h_1} \phi_a(1) \right] \mathrm{dv} \\ &= \int \phi_a(1) \mathbf{h_1} \phi_a(1) + 2 \int \phi_a(1) \mathbf{h_1} \phi_a(1) = \sum_{i}^{n} \mathbf{H_i} \end{aligned} \qquad (4.26)$$

unde $$\mathbf{H_i} = \int \phi_1(1) \left(-\frac{h^2}{8\pi^2 m^2} \sum_{i=1}^{n} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^{n} \sum_{I=1}^{N} e^2 Z_I r_{iI}^{-1} \right) \phi_1(1) d\mathrm{v} \qquad (4.27)$$

reprezintă Hamiltonianul monoelectronic. Contribuția bielectronică se rescrie analog:

$$\begin{aligned} &\frac{1}{2} \int [\phi_a(1) \cdot \phi_b(2) - \phi_a(2) \cdot \phi_b(1)] \cdot \sum_{I=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^{n} e^2 r_{ij}^{-1} \cdot [\phi_a(1) \cdot \phi_b(2) - \phi_a(2) \cdot \phi_b(1)] d\mathrm{v} \\ &= \frac{1}{2} \int [\phi_a(1) \phi_b(2) + \phi_a(2) \phi_b(1)] \cdot \\ &\left\{ e^2 r_{ij}^{-1} \cdot [\phi_a(1) \cdot \phi_b(2) - \phi_a(2) \cdot \phi_b(1)] + e^2 r_{ij}^{-1} \cdot [\phi_a(1) \cdot \phi_b(2) - \phi_a(2) \cdot \phi_b(1)] \right\} \mathrm{dv} \end{aligned} \qquad (4.28)$$

care va suferi o dublă integrare deoarece operatorul r^{-1} implică coordonatele a doi electroni. Cele două tipuri de termeni sunt notate în felul următor [5,6]:

$$J_{ij} = \iint \phi_a(i) \phi_a^*(j) \frac{e^2}{r_{i,j}} \phi_b^*(i) \phi_b(j) d\mathrm{v}_i d\mathrm{v}_j \qquad (4.29)$$

Integrala J_{ij} reprezintă interacțiunea electrostatică clasică dintre densitățile electronice $\phi_a^*(i)\phi_a(j)$ și $\phi_b^*(i)\phi_b(j)$ datorată ocupării spin-orbitalilor ϕ_a și ϕ_b, adică interacțiunea

coulombiană a unui electron cu câmpul electric mediu generat de ceilalți n-1 electroni rămași (Figura 4.1).

iar $$K_{ij} = \iint \phi_a(i)\phi_b^*(j)\frac{e^2}{r_{i,j}}\phi_a^*(j)\phi_b(i)d\mathrm{v}_i d\mathrm{v}_j \qquad (4.30)$$

reprezintă integrala de schimb corespunzătoare interacțiunii dintre electronii cu spin paralel din orbitali diferiți, în cazul cărora respingerea este maximă.

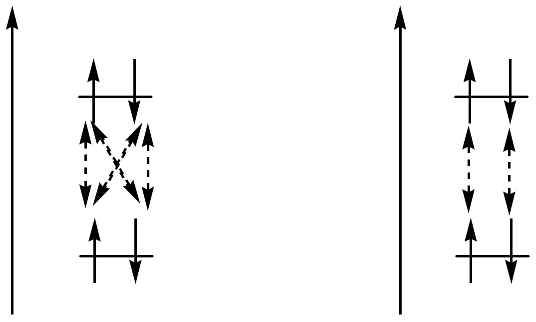


Figura 4.1. Integralele J reprezintă interacțiuni între electronii din orbitali diferiți iar integralele K reprezintă interacțiuni între electroni cu același spin.

Introducând toți acești termeni în expresia energiei electronice a moleculei (ec. 4.19) obținem:

$$\mathrm{E} = \sum_{i=1}^{n} H_i + \sum_{i=1}^{n}\sum_{j=i+1}^{n}\left(J_{ij} - K_{ij}\right) \qquad (4.31)$$

Aceasta este expresia ecuației Hartree-Fock ce ne arată că energia electronică a moleculei este dată de suma a trei componente: contribuția monoelectronică totală H_i, compusă din energia cinetică a electronilor și atracțiile nucleu-electroni, repulsia coulombiană dintre electroni J_{ij} și energia neclasică de schimb dintre perechile de electroni K_{ij}.

Pentru a găsi energia electronică minimă trebuie minimizată energia electronică prin varierea (δ) funcțiilor orbitale până la atingerea optimului.

$$\delta\mathrm{E} = \delta\sum_{i=1}^{n} H_i + \sum_{i=1}^{n}\sum_{j=i+1}^{n}\left(\delta J_{ij} - \delta K_{ij}\right) = 0 \qquad (4.32)$$

Prin derivarea ecuației pentru un singur electron (1) într-un singur orbital (*i*) se obține:

$$\left\{H_i(1) + \sum_j \left[J_j(1) - K_j(1)\right]\right\}\phi_i(1) - \varepsilon_i\phi_i(1) = 0 \qquad (4.33)$$

unde ε_i este energia electronului din orbitalul *i*. Expresia din {} se numește operator Fock, F(1). Aplicând metoda Lagrange a multiplicatorilor nedeterminați prin care termenii ecuației (2.23) sunt multiplicați cu o constantă iar rezultatul este apoi minimizat se obține matricea multiplicatorilor, ce se poate scrie sub forma ecuației Hartree-Fock Roothaan:

$$FC = \varepsilon SC \tag{4.34}$$

unde F este matricea operatorului Fock, C este matricea coeficienților orbitalilor moleculari, ε este matricea multiplicatorilor (ce conține energiile fiecărui orbital molecular), iar S este matricea de suprapunere $S=\int \chi_\mu \chi_\nu dv$. (4.35)

Probabilitatea găsirii unui electron descris de o funcție de undă $\psi(r)$, într-un punct r al unui element de volum dv este $|\psi|^2$dv. Pentru o moleculă descrisă de o singură funcție de undă, având câte doi electroni pe fiecare orbital molecular densitatea de sarcină totală este

$$\rho(r) = 2\sum_{1}^{n/2} |\psi(r)|^2 \tag{4.36}$$

astfel că ρ(r)dv este probabilitatea găsirii electronului în dv la r. Integrala acestei densități de sarcină este chiar numărul total de electroni n:

$$\int \rho(r)d\mathrm{v} = 2\sum_{1}^{n/2} \int |\psi(r)|^2 \, d\mathrm{v} = 2\sum_{1}^{n/2} 1 = n \tag{4.37}$$

Inserând expresia expansiunii orbitalilor moleculari (4.5) în expresia (4.36) [7]:

$$\begin{aligned} \rho(r) &= 2\sum_{1}^{n/2} \psi_i^*(r)\psi_i(r) = 2\sum_{1}^{n/2} \sum_{\mu} C_{\mu i}\phi_\mu(r) \sum_{\nu} C_{\nu i}^* \phi_\nu^*(r) = \\ &= \sum_{\mu\nu} [2\sum_{1}^{n/2} C_{\mu i} C_{\nu i}^*] \phi_\mu(r)\phi_\nu^*(r) = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} \phi_\mu(r)\phi_\nu^*(r) \end{aligned} \tag{4.38}$$

se obține expresia matricii de densitate $P_{\mu\nu} = 2\sum_{1}^{n/2} C_{\mu i} C_{\nu i}^*$ (4.39)

Deoarece termenii matricii Fock depind de densitatea electronică, care la rândul său depinde de funcția de undă moleculară definită de matricea coeficienților orbitalilor moleculari, ecuațiile Roothaan sunt neliniare și trebuie rezolvate printr-o procedură iterativă numită metoda „self-consistent field» (SCF).

4.2.4. Metoda SCF

Ecuația Roothaan stă la baza oricărui program *ab initio*. Fiecare termen al acesteia va fi supus unei transformări: pentru început se acționează asupra matricii de suprapunere pentru a da matricea de identitate E, $X^{-1}SX = E$ (4.40)

și apoi are loc diagonalizarea matricii Fock în matricea $F' = X^{-1}FX$ (4.41)

rezultând ecuația $F'c' = \varepsilon Ec'$ (4.42)

Această ecuație este implementată în program; determinarea funcției de undă se reduce la optimizarea coeficienților c_i ai unei baze fixe. Și matricea Fock însăși este o funcție a orbitalilor (funcții de bază) și depinde de coeficienții de expansiune c.

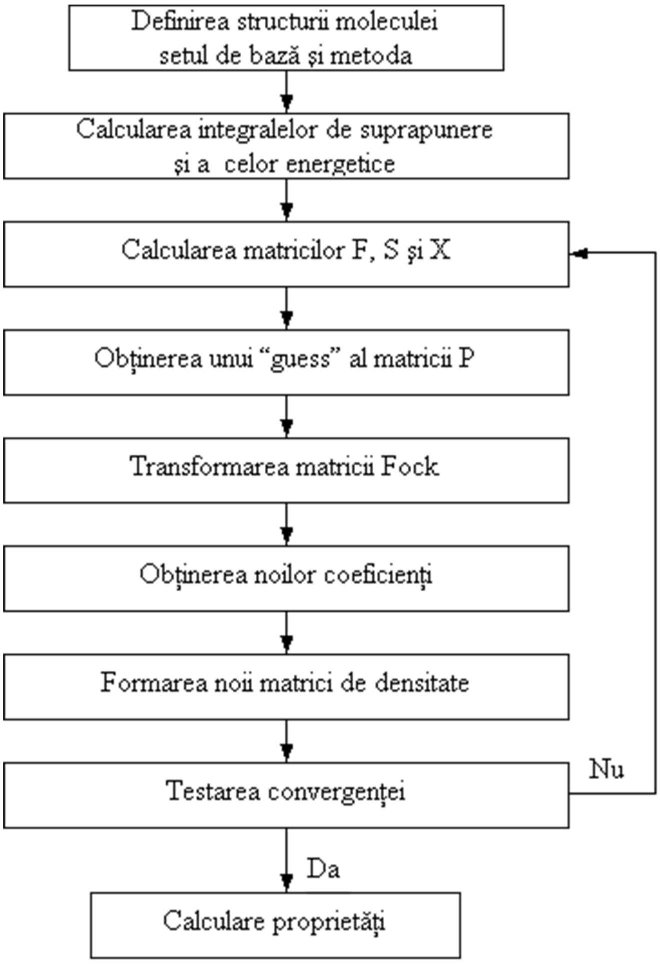


Figura 4.2. Ilustrarea pașilor procedeului SCF.

Modul de căutare iterativă a funcției de undă HF se numește procedeu SCF (self consistent field). Procedura ciclică se repetă până la atingerea unei valori minime a energiei (care variază în limite foarte mici) când se zice că a atins convergența [2,5,7]. În Figura 4.2 sunt prezentați pașii procedeului SCF:

1. Pentru început se specifică geometria moleculei, sarcina și multiplicitatea. Se alege o metodă și un set de bază.
2. Cu aceste date programul calculează integralele corespunzătoare energiei cinetice și potențiale precum și a integralelor de suprapunere și propune valori pentru coeficienții setului de bază ("guess"-ul inițial al matricii de densitate P).

3. Pe baza valorilor anterioare este calculată matricea Fock inițială, matricea de suprapunere (S) și cea de transformare (X).
4. Folosind setul de funcții de bază original urmează transformarea F în F' rezultând noile valori ale coeficienților orbitalilor moleculari, care vor fi folosiți la formarea unei noi matrici de densitate P, conform ecuației (2.39).
5. Ultimul pas îl reprezintă testarea convergenței: parametrii obținuți (c sau energie) sunt comparați cu setul anterior. Dacă valorile nu sunt în limite potrivite predefinite, procedeul se reia de la pasul 3 folosind ca punct de plecare ultimii coeficienți. Dacă valorile lor comparative sunt în limite acceptate, procedura iterativă se oprește.

4.2.5. Sisteme închise și sisteme deschise

4.2.5.1. Sisteme închise

Sistemele închise (closed-shell) sunt sisteme cu număr par de electroni în care fiecare orbital molecular este fie populat cu doi electroni (cu spin α și respectiv β), fie neocupat.

Metoda HF descrie corect aceste sisteme funcția de undă moleculară totală fiind de forma $\psi = |\phi_{1\alpha}\phi_{1\beta....}\phi_{n/2\alpha}\phi_{n/2\beta}|$. Această funcție de undă descrie corect stările singlet, pentru caracterizarea moleculei fiind necesar doar un singur set de coeficienți și un singur set de funcții orbitale moleculare [3].

Teoria Hartree-Fock restrictivă (RHF), utilizată pentru sistemele închise, folosește un singur set de orbitali moleculari ocupați, în ordinea creșterii energiei, cu câte doi electroni, astfel încât spinii se compensează (Figura 4.3) [8].

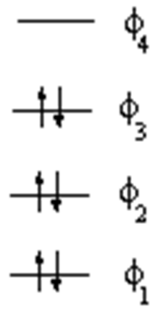


Figura 4.3. Diagrama configurației electronice pentru un sistem "closed-shell" în aproximația RHF.

Avantajul acestei metode este posibilitatea comparării sistemelor închise cu cele deschise, însă datorită constrângerii cuplării electronilor α și β pe orbitalii moleculari, poate apărea o distribuție incorectă a densității de spin.

4.2.5.2. Sisteme deschise

Sistemele deschise (open-shell) sunt sistemele cu unul sau mai mulți electroni desperecheați. Pentru acestea sunt două modalități de abordare:

Teoria Hartree-Fock restrictiva aplicată la sisteme open-shell (ROHF) folosește, ca și aproximația RHF, un singur set de orbitali moleculari, ocuparea lor făcându-se, în ordinea creșterii energiei, cu câte doi electroni, iar pentru ultimul electron desperecheat se folosește o pereche de două jumătăți de electron cu spin opus (Figura 4.4.) [9].

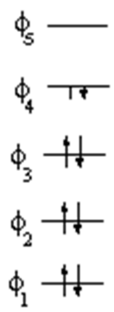


Figura 4.4. Diagrama configurației electronice pentru un sistem "open-shell" în aproximația ROHF.

Datorită acestei situații apar diferențe între orbitalii ocupați cu câte doi electroni și cei ocupați cu câte un singur electron, iar procedura matematică este destul de complicată.

Teoria Hartree-Fock nerestrictivă (UHF) tratează independent orbitalii asociați electronilor cu spin α sau β folosind două seturi distincte de orbitali moleculari spațiali ϕ_i^α şi ϕ_i^β. Convențional, numărul electronilor cu spin α este mai mare sau egal cu al celor cu spin β (Figura 4.5) [3, 10].

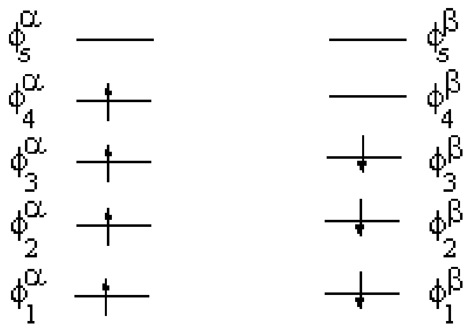


Figura 4.5. Diagrama configurației electronice pentru un sistem în aproximația UHF.

Deoarece densitatea de spin este reprodusă mai corect, valoarea energiei structurii optimizate este mai scăzută decât în cazul metodei restrictive, dar o comparare directă între ele

nu este posibilă. Un dezavantaj al teoriei UHF este contaminarea de spin, amestecul în starea fundamentală a stărilor electronice cu spin superior, datorat faptului că funcțiile de undă nerestrictive nu sunt funcții proprii operatorului de spin (S^2). Funcția de undă moleculară este însă mai flexibilă, deoarece nu este necesar ca cele două tipuri de orbitali să fie riguros identice.

Ca exemplu, în Figura 4.6 este prezentată funcția de undă restrictivă și respectiv nerestrictivă pentru atomul de Be.

$$\psi_{RHF} = (\phi_1\alpha)(\phi_1\beta)(\phi_2\alpha)(\phi_2\beta)$$

$$\psi_{UHF} = (\phi_1^{\alpha}\alpha)(\phi_1^{\beta}\beta)(\phi_2^{\alpha}\alpha)(\phi_2^{\beta}\beta)$$

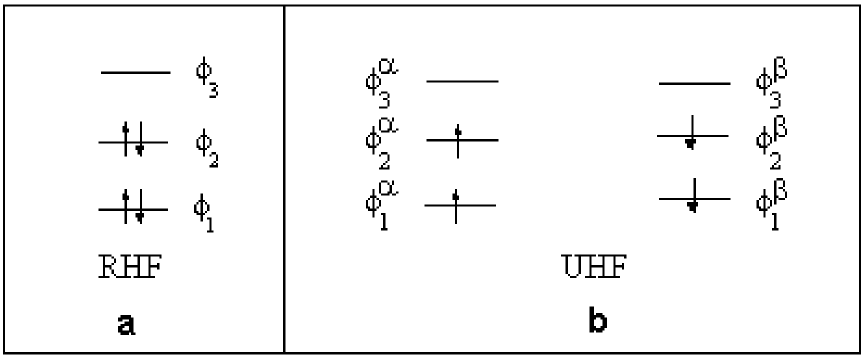


Figura 4.6. Funcția de undă a restrictivă și b nerestrictivă pentru atomul de Be.

4.3. Seturi de bază

Funcțiile atomice folosite în procedeul LCAO-MO formează setul de bază al calculului. Selectarea setului de bază corect este o decizie importantă deoarece de el depinde acuratețea și precizia determinării. Sunt trei tipuri de seturi de bază:

- de valență: include doar orbitalii de valență (ex. pentru bor 2s și 2p).
- minimale: sunt incluși toți orbitalii până la cel de valență inclusiv (pt. bor 1s, 2s și 2p).
- extinse: setului de bază minimal îi sunt adăugate și alte funcții (ex. d pt. bor).

Pentru construirea seturilor de bază se folosesc două tipuri de funcții: funcții de tip Slater și funcții de tip Gaussian (Figura 4.7). Orbitalii moleculari care se formează sunt combinații ale acestor funcții. Se observă din figură că amplitudinea funcției gaussiene în apropierea nucleului este mai mare decât în cazul funcției de tip Slater, dar scade mult mai rapid cu distanța [12].

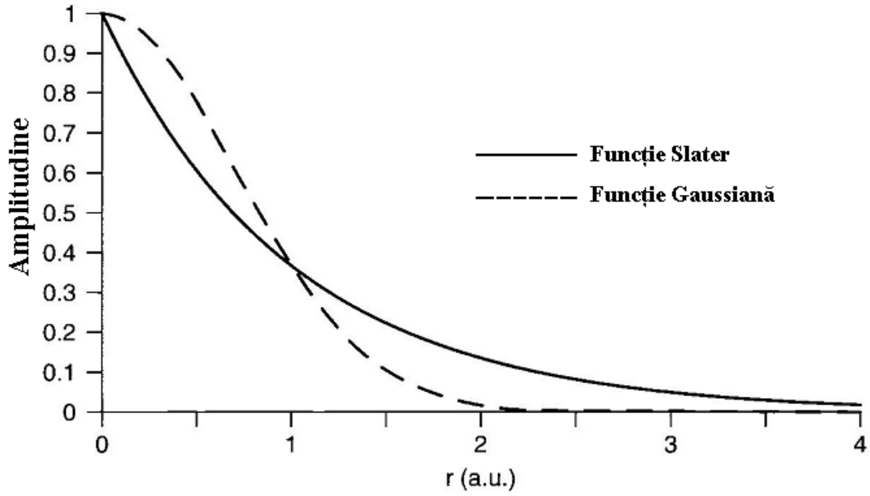


Figura 4.7. Reprezentarea comparativă a unei funcții de tip Slater și a uneia de tip Gaussian.

a. **Orbitalii de tip Slater** (STO) sunt descriși de o funcție similară cu cea a atomului de hidrogen, deoarece soluțiile ecuației lui Schrödinger pentru atomii monoelectronici sunt exacte (Figura 4.8) [13]. Acești orbitali au forma radială:

$$\chi^{STO}(1) = r^{n-1}e^{-\xi r} \tag{4.43}$$

unde r sunt coordonatele sferice, *n* numărul cuantic principal, iar ξ exponentul Slater.

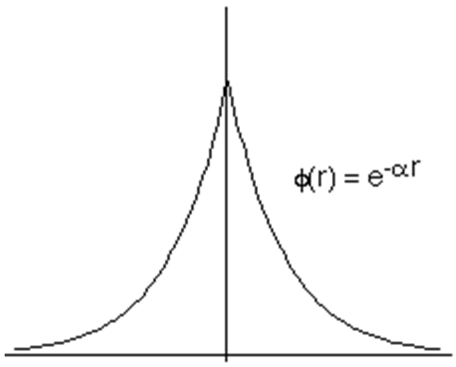


Figura 4.8. Orbital 1s de tip Slater.

Aceste funcții oferă o bună reprezentare a orbitalilor atomici, însă datorită dependenței radiale exponențiale calculul matematic este dificil. De aceea a fost elaborat un alt set de funcții:

b. **Orbitalii de tip gaussian** (GTO) sunt funcții gaussiene carteziene centrate pe nuclee (Figura 4.9). Distribuția radială a acestor orbitali este dată de expresia:

$$\chi^{GTO}(1) = x^l y^m z^n e^{-\alpha r^2}$$

(2.44)

unde l, m, n sunt exponenții de integrare, x, y, z coordonatele carteziene iar α coeficientul gaussian.

Aceste funcții nu descriu corect orbitalii hidrogenoizi, dar evaluarea integralelor cu astfel de orbitali este mult mai ușoară. Funcțiile matematice ale orbitalilor GTO se numesc primitive gaussiene.

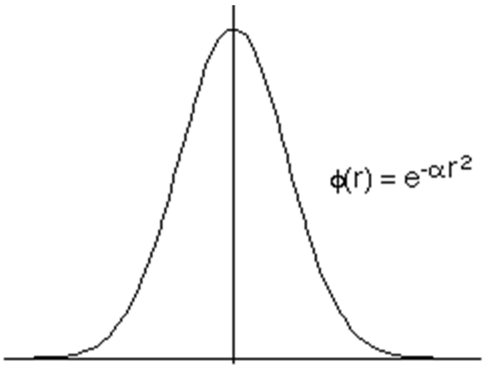


Figura 4.9. Orbital 1s de tip Gaussian.

Pentru a combina ușurința calculului cu orbitali de tip Gaussian cu precizia orbitalilor de tip Slater s-au elaborat seturi de bază care folosesc mai multe funcții de tip Gaussian pentru parametrizarea funcțiilor Slater:

c. Setul de bază minimal **STO-nG**.

O singură funcție gaussiană reprezintă o descriere imprecisă a funcției de undă atomice pe care o realizează o funcție Slater; de aceea pentru aproximarea acesteia se folosesc mai multe funcții gaussiene. Setul de bază STO-nG mimează comportamentul radial al orbitalilor de tip Slater folosind o combinație liniară a n funcții de tip gaussian.

$$\chi^{STO-nG}(1) = \sum_{k=1}^{n} d^k \chi_k^{GTO}(1) \qquad (4.45)$$

Cele mai populare seturi de bază sunt cele dezvoltate de Pople şi colaboratorii săi [14]. Construirea acestora se face prin optimizarea funcțiilor Slater pentru atomi și molecule mici, adică trebuie găsite valorile α care dau cea mai mică energie, iar apoi prin procedee matematice (metoda celor mai mici pătrate), gaussienele contractate sunt fitate pe funcțiile Slater optimizate.

De exemplu, setul de bază STO-3G folosește trei primitive gaussiene pentru fiecare funcție de bază (Figura 4.10). Acest set de bază are o funcție de bază pentru H sau He, cinci funcții de bază pentru elementele din perioada a doua (corespunzătoare orbitalilor 1s, 2s, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$; deși Li şi Be nu au ocupați orbitalii p s-a observat că este mai avantajoasă folosirea a cinci funcții). Elementele perioadei a treia sunt descrise de nouă funcții de bază iar cele din a patra de către 13.

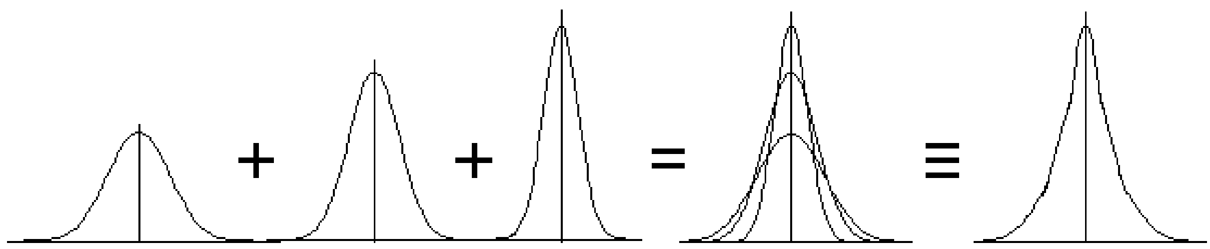


Figura 4.10. Funcția de bază 1s a setului STO-3G.

Setul de bază STO-3G introduce conceptul de strat contractat. De exemplu, în cazul borului, pentru stratul al doilea, gaussienele 2s şi 2p au aceiaşi exponenți α, ceea ce reduce numărul integralelor distincte ce trebuie calculate. Deși descrierea oferită de acest set de bază nu este chiar așa de bună, el are avantajul ușurinței de aplicare în investigații preliminare [15].

4.3.1. Seturi de bază de tip 'split valence' și 'double zeta'

Aceste seturi de bază împart fiecare orbital de valență în două zone, o zonă interioară compactă și o zonă exterioară, mai difuză. Pople folosește pentru aceste seturi notația de tip n-ijG unde n reprezintă funcția de bază corespunzătoare fiecărui orbital intern, compusă din n gaussiene; fiecare orbital de valență (ij) este splitat într-o zonă interioară reprezentată de i gaussiene și una exterioară compusă din j funcții de tip gaussian (Figura 4.11) [16].

De exemplu, în cazul borului, setul de bază 3-21G cuprinde o funcție 1s reprezentată de trei gaussiene, câte o funcție internă 2s', $2p_x$', $2p_y$', $2p_z$' compusă fiecare din două gaussiene și câte o funcție externă 2s", $2p_x$", $2p_y$", $2p_z$", compusă fiecare dintr-o singură gaussiană, în total fiind nouă funcții de bază [17].

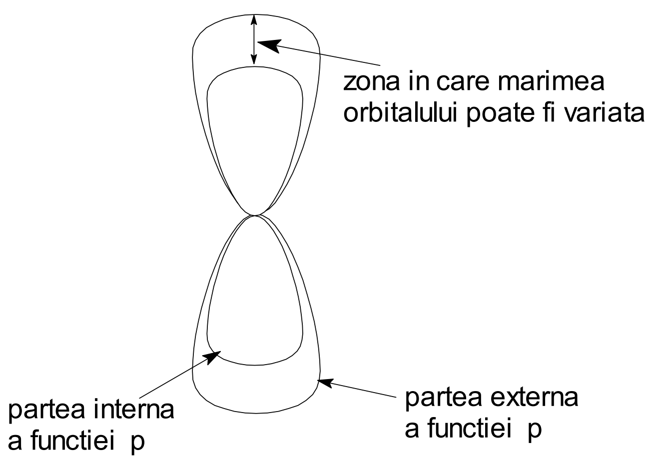


Figura 4.11. Orbital 'split valence' de tip p.

Termenii ‘intern’ şi ‘extern’ provin din faptul că gaussienele corespunzătoare zonei externe au coeficientul α mai mic decât cele ale zonei interne astfel încât funcția scade mai lent, deci orbitalii au caracter mai difuz în imediata vecinătatea a moleculei. Scopul splitării stratului de valență este acela de a da mai multă flexibilitate algoritmului SCF în ajustarea contribuțiilor funcțiilor de bază la orbitalii moleculari, rezultând astfel o simulare mai realistă a distribuției electronice [18, 19].

Un set de bază și mai maleabil este cel în care sunt splitate toate funcțiile de bază, nu doar cele ale orbitalilor de valență. Acesta se numește ‘double zeta’ DZ dacă împărțirea se face în două sau ‘triple zeta’ dacă se face în trei. [20]

4.3.2. Seturi de bază polarizate

Seturile de bază de tip ‘split valence’ permit orbitalilor să-şi schimbe mărimea, însă nu şi forma. Seturile de bază polarizate elimină această limitare, prin adăugarea de funcții cu moment angular ce depășește cerințele stării fundamentale la descrierea fiecărui atom (Figura 4.12) [2].

De exemplu, pentru moleculele compuse din atomi ai perioadei a doua, setul de bază 3-21G tinde să dea geometrii incorecte. Acest neajuns poate fi evitat prin suplimentarea acestei baze cu funcții de polarizare d; setul de bază rezultat se notează 3-21G* (* - notația pentru polarizare). Termenul provine din faptul că funcțiile d permit polarizarea, adică deplasarea distribuției electronice de-a lungul unor anumite direcții.

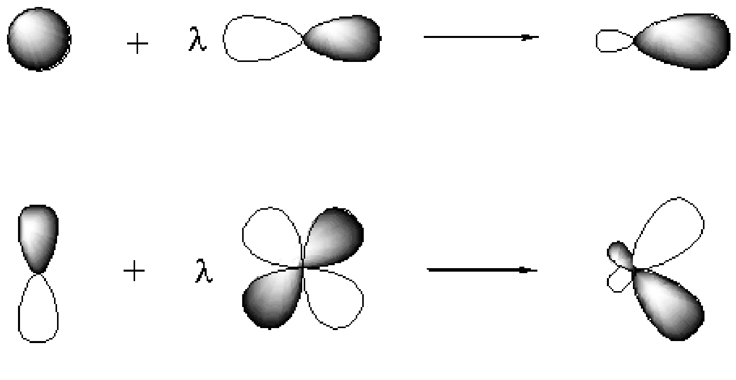


Figura 4.12. Polarizarea orbitalilor atomici:
- polarizarea orbitalilor s prin adăugarea de funcții p.
- polarizarea orbitalilor p prin adăugarea de funcții d.

Polarizarea adaugă setului 3-21G șase funcții de tip d (d_{x^2}, d_{y^2}, d_{z^2}, d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}), permițând procesului SCF stabilirea unei distribuții electronice anisotropice imposibil de stabilit în cazul unei simple splitări [21, 22].

Și în cazul atomilor de hidrogen și heliu, orbitalilor s le pot fi adăugate funcții de polarizare de tip p. Acest caz se reprezintă prin adăugarea unui al doilea asterisc (ex. 3-21G**).

4.3.3. Seturi difuze

Perechile de electroni neparticipanți sunt relativ slab legate și sunt la o distanță mai mare față de nuclee decât electronii interni și cei de legătură. Găsim acești nori electronici extinși în moleculele cu heteroatomi, în anioni, etc.

Pentru o bună simulare a comportamentului acestor specii se folosesc funcții difuze. Aceste gaussiene au valorile coeficienților α mici astfel încât $e^{-\alpha r^2}$ scade foarte încet cu distanța față de nucleu, iar procesul SCF poate genera destulă densitate electronică la o distanță relativ mare față de nucleu [23]. În mod normal un set de bază cu funcții difuze are pentru fiecare orbital atomic de valență câte o singură funcție difuză simbolizată cu semnul +.

De exemplu, pentru atomul de bor setul de bază 3-21+G se compune din 13 funcții:

1s

2s' $2p_x$' $2p_y$' $2p_z$'

2s" $2p_x$" $2p_y$" $2p_z$"

2s+ $2p_x$+ $2p_y$+ $2p_z$+

iar setul de bază 6-31+G* cuprinde 19 funcții de bază:

1s

2s' $2p_x$' $2p_y$' $2p_z$'

2s" $2p_x$" $2p_y$" $2p_z$"

$3d_{x^2}$ $3d_{y^2}$ $3d_{z^2}$ $3d_{xy}$ $3d_{xz}$ $3d_{yz}$

2s+ $2p_x$+ $2p_y$+ $2p_z$+

Adăugarea de funcții difuze orbitalilor s ai hidrogenului și heliului se indică printr-un al doilea semn +. De exemplu un calcul pe diboran (B_2H_6) cu setul de bază 6-31++G** folosește 19x2+6x6 = 74 funcții de bază.

4.3.4. Seturi de bază extinse

Un set de bază extins are poate avea stratul de valență dublu sau chiar triplu splitat, pe atomii grei putând fi adăugate chiar și funcții f. Un exemplu este setul de bază 6-311G**, notat și 6-311G(d,p), în care orbitalul de valență este splitat în trei părți, iar orbitalii interni sunt reprezentați de o funcție de bază compusă din șase gaussiene, fiecare atom greu are cinci (nu șase în acest caz) funcții d iar fiecare atom de hidrogen și heliu are trei funcții de tip p [1, 5].

De exemplu, setul 6-311G* pentru bor cuprinde 18 funcții de bază:

1s

2s' $2p_x$' $2p_y$' $2p_z$'

2s" $2p_x$" $2p_y$" $2p_z$"

2s''' $2p_x$''' $2p_y$''' $2p_z$'''

$3d_{z^2-r^2}$ $3d_{x^2-y^2}$ $3d_{xy}$ $3d_{xz}$ $3d_{yz}$

4.3.5. Seturi de bază cu moment angular mare

Aceste seturi de bază adaugă funcții de polarizare multiple per atom setului de bază 'triplu zeta'. De exemplu setul de bază 6-311+G(3df,3pd) conține trei seturi de funcții ale regiunii de valență, funcții difuze pe atomii grei și pe hidrogen și mai multe tipuri de funcții de polarizare: trei funcții d și o funcție f pe atomii grei și trei funcții p și o funcție d pe atomii de hidrogen. Aceste seturi de bază sunt folositoare în descrierea interacțiunilor dintre electroni în cazul metodelor de corelare electronică. În general nu se folosesc în calculele HF.

4.3.6. Seturi de bază pentru metodele de corelare

Seturile de bază menționate anterior au fost dezvoltate pentru a fi folosite la nivel HF. Recent au fost elaborate seturi de bază pentru metodele de corelare, denumite de către Dunning correlation-consistent (cc) [24-26]. Ca şi caracteristici generale acestea sunt cel puțin double zeta și includ funcții de polarizare. Seturile double zeta (cc-pVDZ) se formează prin combinarea unui set de funcții sp cu funcții de corelare ale căror coeficienți au fost determinați prin calcule CISD. Seturile triple zeta (cc-pVTZ) și quadruple zeta (cc-pVQZ) au fost obținute prin adăugarea unor funcții de polarizare 2d1f şi 3d1f1g. Seturile pot fi mărite (augment) prin adăugarea de funcții difuze, cu exponenții optimizați prin calcule pe anioni; de exemplu abrevierea din engleză aug-cc-pVxZ însemnă augmented correlation consistent polarised valence de calitate x zeta.

4.4. Metode post Hartree-Fock

4.4.1. Corelarea electronică

Problema abordării HF era aceea că descria electronii separat, ca și cum mișcarea unuia nu ar depinde de mișcarea celorlalți electroni din sistem. În realitate, ei trebuie să se evite, adică să își coreleze mișcările, pentru că având aceeași sarcină se vor respinge. Scopul calculelor post-HF este tratarea acestei mișcări corelate mai bine decât o face metoda HF. În aproximația HF repulsia electron-electron este văzută ca o mișcare a fiecărui electron într-un câmp

electrostatic mediu datorat tuturor celorlalți electroni. Probabilitatea ca un electron să aibă un anumit set de coordonate spațiale la un moment dat este independentă de coordonatele celorlalți electroni. În realitate însă fiecare electron se mișcă în orice moment sub influența repulsiei nu a unui nor electronic ci mai degrabă a electronilor individuali (fiecare electron este privit ca o particulă punctiformă, cu proprietăți ondulatorii). Consecința acestui fapt este că mișcarea electronului dintr-un atom sau dintr-o moleculă este mult mai complicată iar electronii se pot evita mult mai bine unul pe altul. De aceea repulsia electron-electron este în realitate mult mai mică decât cea obținută dintr-un calcul HF, adică energia electronică este în realitate mai mică (mai negativă). Metoda HF supraestimează repulsia electronică şi prin urmare dă energii electronice mai mari decât cele corecte chiar și în cazul seturilor de bază mai mari, deoarece nu tratează în mod corespunzător corelarea electronică [1, 2].

Se spune că metoda HF ignoră sau cel puțin neglijează corelarea electronică. De fapt, metoda HF permite o oarecare corelare electronică: doi electroni cu același spin nu pot fi în același timp în același loc deoarece coordonatele lor spațiale şi de spin ar fi aceleași iar determinantul Slater reprezentând funcția de undă moleculară totală s-ar anula, deoarece determinantul este zero dacă două rânduri sau coloane sunt identice. Aceasta este doar o consecință a antisimetriei funcției de undă: interschimbarea rândurilor sau coloanelor determină schimbarea semnului. Dacă funcția de undă este nulă, la fel va fi și densitatea electronică ce poate fi calculată din această funcție de undă. Deoarece probabilitatea este zero doi electroni cu același spin sunt în același punct din spațiu iar deoarece funcția de undă este continuă, probabilitatea găsirii lor la o anumită distanță unul de altul ar trebui să scadă cu distanța respectivă. Aceasta înseamnă că dacă electronii ar fi neutri din punct de vedere electric, adică fără repulsie electrostatică între ei, atunci în jurul fiecărui electron ar exista totuși o regiune “neprietenoasă” cu alți electroni de același spin. Această zonă de excluziune Pauli din jurul electronului se numește groapă Fermi. Metoda HF supraestimează mărimea acestei gropi Fermi. Într-o moleculă reală, nu într-una HF, electronul, indiferent de spin, este înconjurat pe lângă groapa Fermi și de o altă regiune interzisă electronilor datorată repulsiei electrostatice (Coulombiene). Deoarece metoda HF nu tratează electronii ca particule punctiforme, ea ignoră existența repulsiei electrostatice, permițând electronilor să se apropie prea mult unul de altul. Aceasta este cea mai importantă sursă a supraestimării repulsiei electronice. Calculele post-HF încearcă să permită electronilor, chiar și de spin diferit, să se evite unul pe altul mult mai bine decât o face aproximația HF.

Calculele HF dau o energie electronică care este prea mare (principiul variațional ne asigură că energia HF nu va fi niciodată prea mică). Aceasta se datorează în parte supraestimării

repulsiei electronice dar și faptului că în orice calcul setul de bază nu este perfect. Cu cât setul de bază este mai complex cu atât energia HF devine mai mică. Energia limită care va corespunde unui set de bază infinit de mare se numește limita HF. Erorile în determinarea energiei sau a altor proprietăți moleculare pot fi atribuite folosirii unui set de bază finit şi se zice că sunt cauzate de truncarea setului de bază. Totuși, truncarea setului de bază nu cauzează în general erori serioase (de exemplu setul de bază HF/3-21G dă în general geometrii bune). Problema truncării poate fi redusă prin folosirea unui set de bază mai mare.

O măsură a imperfecțiunii tratării corelării electronice în cazul unui calcul *ab initio* este energia de corelare, care reprezintă diferența dintre energia calculată cu ajutorul unui procedeu cuantic prefect și energia calculată prin metoda HF cu un set de bază foarte mare ('infinit'), folosind același Hamiltonian [5]:

$$E_{corelare} = E_{exactă} - E_{limitaHF} \quad (4.46)$$

Energia de corelare are o valoare negativă deoarece energia exactă este mai mică decât energia corespunzătoare limitei HF. Ea reprezintă energia pe care procedeul HF nu este în stare să o evidențieze. Dacă efectele relativiste sunt neglijabile, atunci $E_{corelare}$ este diferența dintre valoarea experimentală a energiei necesare disocierii moleculei în atomi şi energia limitei HF.

Se face adesea o distincție între energia de corelare dinamică și cea statică. Energia de corelare dinamică este energia pe care un calcul HF nu o poate lua în considerare deoarece nu poate menține electronii la distanță. Aceasta este de obicei "energia de corelare". Energia de corelare nondinamică este energia care nu poate fi cuantificată datorită folosirii unui singur determinant; această problemă apare de exemplu în cazul diradicalilor singlet, unde o descriere closed-shell a structurii electronice este greșită din punct de vedere calitativ. Energia de corelare dinamică poate fi calculată ('recuperată') cu ajutorul metodelor MP și CI iar energia de corelare statică poate fi recuperată pe baza unei funcții de undă multideterminante cum este cazul interacțiunii configuraționale multiple.

Deși calculele HF sunt satisfăcătoare pentru majoritatea scopurilor, sunt și cazuri în care este necesară o mai atentă abordare a corelării electronice, în special în ceea ce privește calcularea energiilor relative, deși și geometriile suferă îmbunătățiri semnificative în urma calculelor post-HF. Este de amintit și incapacitatea calculelor HF de a modela corect disocierea homolitică a legăturilor [3].

$$H^+ + H^- \xleftarrow{RHF} H{-}H \xrightarrow{UHF} H\cdot + \cdot H \quad (4.47)$$

Reprezentarea HF a funcției de undă sub forma unui singur determinant nu poate descrie disocierea deoarece reactantul (de ex. H_2) este o specie closed-shell ce poate fi reprezentat

printr-un determinant format din perechea de electroni din orbitalul molecular ocupat iar produșii sunt incorect determinați ca fiind H^+ și H^-; la o abordare nerestrictivă, deși produșii sunt corect determinați apare însă contaminarea de spin.

Sunt trei abordări ale corelării electronice:

- folosirea explicită a distanțelor interelectronice ca variabile în ecuația Schrödinger.
- tratarea moleculei reale ca sistem HF perturbat.
- includerea explicită în funcția de undă a configurațiilor electronice altele decât cele ale stării fundamentale.

Folosirea explicită a distanțelor interelectronice este limitată la atomi și molecule foarte mici. Celelalte două metode sunt generale și foarte importante: abordarea perturbațională este folosită în metodele MP iar folosirea în funcția de undă a configurațiilor electronice diferite de cea fundamentală formează baza interacțiunii configuraționale, care sub diversele sale forme este cea mai avansată metodă *ab initio*.

Proprietățile determinate cu ajutorul metodelor post-HF, cum sunt geometriile și energiile, tind să fie mai apropiate de valorile reale în comparație cu cele corespunzătoare metodei HF. Pentru a economisi timp se preferă adese calcularea energiei cu o metodă de corelare pe o geometrie HF. Acesta se numește calcul single-point, deoarece este realizat pentru un singur punct de pe suprafața energetică de potențial, fără schimbarea geometriei. Un calcul single-point MP2 folosind setul de bază 6-311G** pe o structură ce a fost optimizată cu ajutorul metodei HF și baza 6-31G* se notează MP2/6-311G**//HF/6-31G*.

4.4.2. Teoria perturbațională Møller-Plesset

Abordarea MP a corelării electronice se bazează pe teoria perturbațiilor. Ideea de bază a teoriei perturbaționale este că dacă se cunoaște modul de abordare al unui sistem simplu, atunci o versiune mai complexă a acestui sistem poate fi tratată ca şi o versiune modificată (perturbată) a celui simplu. Există o ierarhie a nivelelor energetice MP: MP0, MP1 (care nu sunt folosite), MP2, MP3, MP4, ..., pe măsura creșterii preciziei cuantificării repulsiei interelectronice [27, 28].

Energia MP0 reprezintă o simplă însumare a energiilor monoelectronice HF. Este ignorată repulsia interelectronică, cu excepția interzicerii prezenței a mai mult de doi electroni în același orbital molecular spațial. MP1 corespunde unei MP0 la care au fost corectate integralele coulombiene și de schimb J și K (ecuația 4.30), astfel că MP1 este doar energia HF.

$$E_{MP1} = E_{HF}^{totală} = E_{MP0} + E^{(1)} \qquad (4.48)$$

Unde E_{MP0} este suma energiilor monoelectronice iar $E^{(1)}$ este corecția J şi K.

Acest al doilea termen este privit ca fiind o corecția perturbațională a sumei energiilor monoelectronice.

MP2 este primul nivel care merge dincolo de abordarea HF (primul nivel MP 'real'). Energia MP2 este energia HF la care se adaugă un termen de corecție (o ajustare perturbațională) ce reprezintă o scădere a energiei datorată permisiunii electronilor de a se evita mai bine unul pe altul:

$$E_{MP2} = E_{HF}^{totală} + E^{(2)} \tag{4.49}$$

Termenul HF include repulsiile intermoleculare iar corecția perturbațională $E^{(2)}$ este un termen pur electronic ce însumează promovare perechilor de electroni (duble excitații) din orbitalii ocupați în cei neocupați (virtuali), evitându-se astfel mult mai bine decât în cazul tratamentului HF care se bazează pe un determinant Slater compus numai din orbitali ocupați. Scăderea repulsiei interelectronice duce la o scădere a energiei electronice. Pentru un sistem bielectronic închis corecția energetică MP2 este dată de expresia [5]:

$$E^{(2)} = \frac{\left[\iint \phi_1(1)\phi_1(2)(1/r_{12})\phi_2(1)\phi_2(2)dv_1dv_2\right]^2}{2(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)} \tag{4.50}$$

Se observă că contribuția interacțiunii ϕ_1/ϕ_2 la $E^{(2)}$ scade cu creșterea diferenței ε_1-ε_2 (orbitali moleculari ocupați/virtuali) și astfel promovarea electronilor este cu atât mai grea, stabilizarea electronică fiind prin urmare tot mai slabă. În expresia $E^{(2)}$ numărătorul reprezintă promovarea electronilor din orbitali ocupați în virtuali iar numitorul reprezintă o măsură a dificultății acesteia.

Calculele MP2 folosesc orbitalii moleculari HF: coeficienții c și energiile ε. Metoda HF dă cei mai buni orbitali moleculari ocupați, rezultați dintr-un set de bază dat și o funcție de undă mono-determinantă totală Ψ, dar nu optimizează orbitalii virtuali. Pentru o bună descriere a acestora este necesară folosirea unui set de bază mai descriptiv; cel mai mic set de bază ce se poate considera acceptabil pentru un calcul MP2 este 6-31G*. Calculele cresc rapid în complexitate cu creșterea numărului de electroni și orbitali, implicând o sumă de termeni ce reprezintă promovarea unei perechi de electroni dintr-un orbital ocupat într-unul virtual.

În calculele MP2 stările dublu excitate interacționează cu starea fundamentală. În calculele MP3 stările dublu excitate interacționează una cu alta (unele integrale implică doi orbitali virtuali). În calculele MP4 sunt prezente stări mono, dublu, triplu sau cvadruplu excitate. Deși au fost elaborate nivele MP5 sau chiar mai mari, cele mai populare rămân MP2 și MP4 [29].

Calculele MP2 care sunt mai lente decât cele HF, pot fi 'grăbite' puțin specificând MP2(FC) – frozen core, adică electronii interni (nu cei de valență) sunt 'înghețați'. Altfel spus

nu sunt promovați în orbitalii virtuali, în contrast cu MP2(full) care însumează contribuțiile stărilor excitate ale tuturor electronilor. Pentru majoritatea programelor (Gaussian, Spartan) specificarea MP2 înseamnă varianta frozen core, iar la calculele MP4 sunt omiși termenii triplu excitați.

Calculele single-point pe geometrii MP2 dau energii relative mai bune decât calculele single-point MP2 pe geometrii HF. De asemenea se obțin geometrii mai bune dacă în cazul unei metode de corelare se folosește un set de bază mai mare decât dacă se mărește nivelul de corelare.

4.4.3. Interacțiunea configurațională

Interacțiunea configurațională (CI) se bazează pe ideea că funcția de undă (și prin urmare energia) poate fi îmbunătățită prin adăugarea la funcția de undă HF a unor termeni ce reprezintă promovarea electronilor din orbitalii ocupați în cei virtuali.

Termenul HF și termenii adiționali reprezintă fiecare o anumită configurație electronică iar funcția de undă reală și structura electronică a sistemului sunt considerate ca rezultat al interacțiunii acestor configurații [5].

Această promovare a electronilor care le permite să se evite mai ușor unul pe altul este și ideea de bază a metodei MP; metodele MP și CI diferă doar din punctul de vedere al abordării matematice. Pentru a permite plasarea electronilor și pe orbitalii virtuali funcția de undă totală Ψ este scrisă ca o combinație liniară de determinanți Slater.

$$\psi = c_1 D_1 + c_2 D_2 + c_3 D_3 + ... + c_i D_i \quad (4.51)$$

Unde D_1 este determinantul HF iar D_2, D_3 etc. sunt determinanții corespunzători promovării electronilor pe orbitalii virtuali (Figura 4.13).

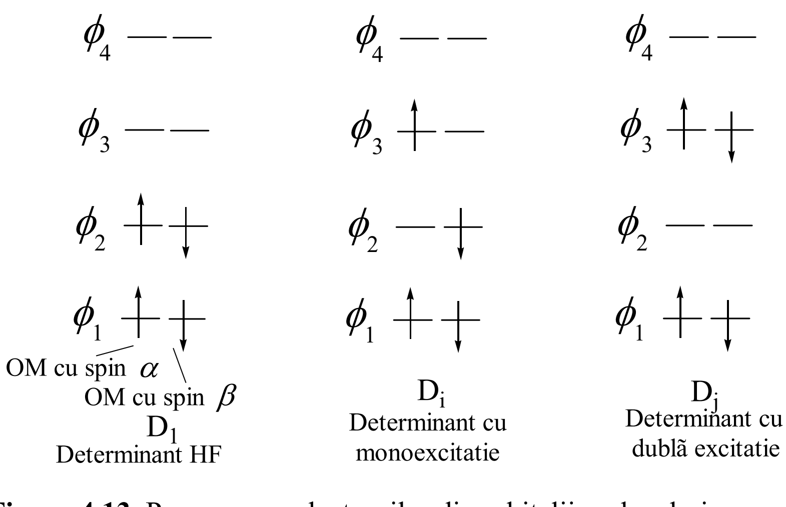


Figura 4.13. Promovarea electronilor din orbitalii moleculari ocupați (corespunzând determinantului HF) conduce la determinanții corespunzători stărilor excitate.

Electronii au astfel posibilitatea să se evite mai bine unul pe altul și să scadă astfel repulsia electronică. Determinantul D_i a fost obținut din D_1 prin promovarea unui electron din spin-orbitalul ϕ_2^{α} în ϕ_3^{α}:

$$D_i = \frac{1}{\sqrt{4}} \cdot \begin{vmatrix} \phi_1(1)\alpha(1) & \phi_1(1)\beta(1) & \phi_3(1)\alpha(1) & \phi_2(1)\beta(1) \\ \phi_1(2)\alpha(2) & \phi_1(2)\beta(2) & \phi_3(2)\alpha(2) & \phi_2(2)\beta(2) \\ \phi_1(3)\alpha(3) & \phi_1(3)\beta(3) & \phi_3(3)\alpha(3) & \phi_2(3)\beta(3) \\ \phi_1(4)\alpha(4) & \phi_1(4)\beta(4) & \phi_3(4)\alpha(4) & \phi_2(4)\beta(4) \end{vmatrix} \quad (4.52)$$

O altă posibilitate este

$$D_i = \frac{1}{\sqrt{4}} \cdot \begin{vmatrix} \phi_1(1)\alpha(1) & \phi_1(1)\beta(1) & \phi_3(1)\alpha(1) & \phi_3(1)\beta(1) \\ \phi_1(2)\alpha(2) & \phi_1(2)\beta(2) & \phi_3(2)\alpha(2) & \phi_3(2)\beta(2) \\ \phi_1(3)\alpha(3) & \phi_1(3)\beta(3) & \phi_3(3)\alpha(3) & \phi_3(3)\beta(3) \\ \phi_1(4)\alpha(4) & \phi_1(4)\beta(4) & \phi_3(4)\alpha(4) & \phi_3(4)\beta(4) \end{vmatrix} \quad (4.53)$$

În acest caz au fost promovați doi electroni din spin-orbitalul ϕ_2^{α} în ϕ_3^{α} și din ϕ_2^{β} în ϕ_3^{β}.

Ecuația (4.51) este analoagă ecuației (4.5): orbitalii moleculari 'componenți' sunt exprimați în funcție de funcțiile de bază ϕ iar funcția de undă ψ este exprimată în funcție de determinanți, fiecare reprezentând o anumită configurație electronică și prin urmare i determinanți trebuie să genereze i funcții de undă totale, ceea ce se poate scrie:

$$\begin{aligned} \psi_1 &= C_{11}D_1 + C_{21}D_2 + C_{31}D_3 + \ldots + C_{i1}D_i \\ \psi_2 &= C_{12}D_1 + C_{22}D_2 + C_{32}D_3 + \ldots + C_{i2}D_i \\ &\vdots \\ \psi_i &= C_{1i}D_1 + C_{2i}D_2 + C_{3i}D_3 + \ldots + C_{ii}D_i \end{aligned} \quad (4.54)$$

Adică:
$$\psi_i = \sum_{s=1}^{i} C_{si}D_s \quad (4.55)$$

Unde s=1, 2, 3, ..., i (numărul total de orbitali moleculari).

Sensul fizic al acestor funcții de undă totale ψ este că fiecare determinant D, sau combinație liniară, reprezintă o configurație idealizată (în sensul contribuției la distribuția electronică reală) numită funcție configurațională. O singură funcție configurațională nu reprezintă în sine o anume structură electronică. Fiecare funcție de undă ψ_i este funcția de undă totală a uneia din posibilele stări electronice ale moleculei iar coeficienții c din expresia sa determină măsura în care funcția configurațională respectivă contribuie la funcția de undă ψ_i .

Pentru funcția de undă cu energia cea mai joasă ψ_1, reprezentând starea electronică fundamentală, determinantul D_1 va avea cea mai mare contribuție. Funcțiile de undă ψ_2, ψ_3 etc reprezintă stări electronice excitate. Funcția de undă monodeterminantă HF (4.16) este o

aproximație a lui ψ_1 (4.54). Dacă fiecare stare electronică posibilă a sistemului (adică fiecare determinant D) este inclusă în expresia ecuației (4.54) atunci funcțiile de undă ψ sunt funcții de undă de interacțiune configurațională completă (full CI). Calculele full CI sunt posibile doar pentru molecule foarte mici deoarece promovarea electronilor în orbitalii virtuali poate genera un număr uriaș de stări posibile.

Cea mai simplă implementare a interacțiunii configuraționale este analoagă algoritmului SCF al metodei HF: ec. 4.34 duce la matricea CI; din 'guess'-ul c_i și cu ϕ_i se calculează matricea Fock ce va fi transformată în F' obținându-se valorile proprii ε și vectorii proprii c, adică se obțin nivelele energetice și funcțiile de undă ale orbitalilor moleculari componenți. Factorii de spin ai determinanților pot fi integrați, reducându-se astfel numărul elementelor matricii CI la expresii ce implică funcțiile de bază și coeficienții componentelor spațiale ale orbitalilor moleculari. Matricea CI poate fi calculată pe baza orbitalilor moleculari rezultați în urma unui calcul HF obținându-se în final energiile și funcțiile de undă ale stării fundamentale ψ_1 și, din *i* determinanți, a *i*-1 stări excitate. O matrice full CI va da energiile și funcțiile de undă ale stării fundamentale și ale tuturor stărilor excitate ce se pot obține pe baza setului de bază folosit. Interacțiunea configurațională completă cu un set de bază infinit de mare va da energia exactă a tuturor stărilor electronice (fundamentale + excitate) adică soluția exactă a ecuației Schrödinger (Figura 4.14).

	Corelarea electronică →					...	
Setul de bază ↓	HF	MP2	MP3	MP4	QCISD(T)	...	CI completă
Minimal						...	
Split-valence						...	
Polarizat						...	
Difuz						...	
Cu moment angular mare						...	
...	...	...	...	...	...		...
∞	Limita HF					...	Ecuația Schrödinger

Figura 4.14. Pe măsura creșterii flexibilității setului de bază, interacțiunea configurațională completă se apropie de soluția exactă a ecuației Schrödinger.

Privind însă situația realist, interacțiunea configurațională completă cu un set de bază foarte mare va da rezultate bune pentru starea fundamentală și multe din stările excitate[1, 5].

Interacțiunea configurațională completă se poate aplica doar în cazul moleculelor mici iar dezvoltarea termenilor în ecuația 4.55 trebuie limitată la includerea celor mai importanți. Determinarea acelor termeni care pot fi neglijați depinde de scopul calculului. De exemplu, la calcularea energiei stărilor fundamentale, stările cvadruplu excitate sunt mai importante decât cele triplu sau monoexcitate, dar aceste din urmă sunt de asemenea incluse deoarece afectează distribuția electronică a stării fundamentale. Un calcul CI în care toți determinanții post-HF implică doar monoexcitații se numește CIS (CI singles). Un asemenea calcul conduce la obținerea unor valori precise ale energiilor și funcțiilor de undă ale stărilor excitate și la o bună simulare a spectrelor electronice. Alt tip de calcul CI este cel care include termeni mono și dublu excitați CISD (CI singles & doubles).

Au fost puse la punct diverse procedee matematice prin care calculele CI să ia în considerare cât mai mult din energia de corelare în ciuda truncării expansiunii CI. Cele mai folosite variante sunt SCF multiconfigurațional (MCSCF), spațiu activ complet (CASSCF) și metodele coupled-cluster – clusteri cuplați (CC) și quadratic CI (QCI) [30, 31].

Dacă în cazul interacțiunii configuraționale clasice sunt optimizați iterativ coeficienții c, versiunea MCSCF a CI optimizează și orbitalii moleculari din cadrul determinanților. Metoda CASSCF alege cu grijă orbitalii ce vor fi folosiți la formarea diverșilor determinanți CI. Acești orbitali activi constituie spațiul activ și sunt orbitalii moleculari de cel mai mare interes pentru procesul studiat. Calculele CASSCF sunt folosite la studierea reacțiilor chimice și la calcularea spectrelor electronice.

4.4.4. Metoda clusterilor cuplați

Metoda CC este înrudită atât cu teoria perturbațională cât și cu abordare CI. Teoria CC este size-consistent la fel ca și calculele MP; iar din punctul de vedere al CI, ea exprimă funcția de undă corelată ca o sumă a determinantului stării fundamentale HF și a determinanților reprezentând promovarea electronilor pe orbitalii moleculari. La fel ca și în cazul ecuațiilor MP derivarea ecuațiilor CC este complicată. Ideea de bază este că funcția de undă corelată ψ se exprimă ca sumă a determinanților permițând acțiunea unei serii de operatori T_1, T_2, ... asupra funcției de undă HF:

$$\psi = \left(1 + T + \frac{T^2}{2!} + \frac{T^3}{3!} + \cdots\right)\psi_{HF} = e^T \psi_{HF} \tag{4.56}$$

Unde $T = T_1+T_2+...$, sunt operatorii de excitație ce au ca efect promovarea a 1, 2, etc electroni în orbitalii virtuali. În funcție de numărul de termeni incluși în suma T putem avea un singur termen, doi și trei, metodele corespunzătoare fiind CCS, CCSD și CCSDT [31-33].

$$\begin{aligned} T_{CCD} &= e^{T_2}\psi_{HF} \\ T_{CCSD} &= e^{(T_1+T_2)}\psi_{HF} \\ T_{CCSDT} &= e^{(T_1+T_2+T_3)}\psi_{HF} \end{aligned} \quad (4.57)$$

În locul unui calcul CCSDT foarte solicitant din punct de vedere computațional se preferă adesea unul CCSD(T) în care excitațiile triple sunt aproximate; această variantă se numește CC cu tripleți perturbați.

Metoda CI cuadratică (QCI) este asemănătoare metodei CC, cea mai cunoscută variantă este QCISD(T) (interacțiune configurațională cuadratică cu sumă de termeni de excitație singleți, dubleți, tripleți, ultimul fiind tratat ca aproximație non-iterativă). Metoda CC este puțin mai lentă decât QCI dar rezultatele sunt mai bune [34].

Pentru a obține rezultate bune, metodele CI necesită (ca și metodele MP) seturi de bază mari. Cel mai mic set de bază ce se folosește cu aceste metode este 6-31G* dar este de preferat 6-31G**.

4.4.5. Algoritmi compoziți pentru calcule de mare precizie

Așa cum s-a discutat în capitolul anterior, calcularea unei energii relative bune este mult mai dificilă decât calcularea unei bune geometrii. O diferență de energie de ±10 kJ/mol se zice că se încadrează în precizia chimică. Acest termen a fost popularizat de Pople. S-au definit în acest context metode compozite pentru a obține rezultatele de precizie chimică. Aceste metode nu sunt metode *ab initio* pure deoarece se introduc unele corecții empirice.

Ar fi de așteptat ca asemenea metode să se bazeze pe un nivel înalt de corelare și pe seturi de bază mari; însă aceasta ar însemna timp de calcul prea îndelungat și deci ar fi prea scumpe. Prin urmare calculul este împărțit în mai mulți pași, fiecare asigurând o anumită valoare a energiei; însumarea acestora oferă o valoare apropiată de cea obținută în urma unui calcul de nivel foarte înalt. Sunt două clase de metode de mare precizie: metodele G_n dezvoltate de Pople și metodele CBS dezvoltate de Peterson.

Metoda G2 și variantele sale

Metodele Gaussian cu variantele G2 și G3 sunt succesoarele primei metode de mare precizie G1. Un calcul G2 este echivalent unui calcul QCISD(T)/6-311+G(3df,2p) pe o geometrie

MP2/6-31G* cu o corecție a EPZ la nivel HF/6-31G*. Metoda G2 este printre cele mai mari consumatoare de timp de calcul [35, 36]. Algoritmul de calcul cuprinde nouă pași:

1. O optimizare HF/6-31G* a geometriei.
2. Un calcul HF/6-31G* a EPZ.
3. O optimizare MP2/6-31G*.
4. Un calcul single-point MP4/6-311G**.
5. Un calcul single-point MP4/6-311+G**.
6. Un calcul single-point MP4/6-311G(2df,p).
7. Un calcul single-point QCISD(T)/6-311G**.
8. Un calcul single-point MP2/6-311+G(2df,2p).
9. O corecție empirică ce ia în considerare erorile rămase datorate corelării electronice.

Metodele CBS

Metodele de tip set de bază complet implică opt pași [37]:

1. O optimizare a geometriei (HF/3-21G* sau HF/6-31G*, în funcție de varianta aleasă).
2. Un calcul EPZ la nivelul ales anterior.
3. Un calcul HF single-point cu un set de bază foarte mare, de ex. 6-311+G(3df,2df,p).
4. Un calcul single-point la nivel MP2.
5. O estimare a erorii datorate folosirii unui set de bază finit.
6. Un calcul single-point MP4, iar pentru unele variante şi unul QCISD(T).
7. Una sau mai multe corecții empirice.

Sunt trei metode CBS: CBS-4 (pentru extrapolare de ordinul 4), CBS-Q (pentru interacțiune configurațională cvadratică) și CBS-APNO (pentru orbitali naturali împerecheați asimptotic).

Dintre toate metodele cea mai precisă este CBS-Q care este și mai rapidă decât G2, fiind utilă pentru molecule mici. Pentru molecule mai mari CBS-4 este cea mai potrivită alegere din punctul de vedere al raportului timp de calcul/precizie. [38, 39] Numărul practic de atomi grei (exceptând H) este de 7 pentru G2 și CBS-Q și respectiv 15 pentru CBS-4. Metoda CBS-APNO care este limitată la doar 4 atomi grei are o eroare maximă de doar 2,2 kJ/mol. Tendințele moderne din chimie către tratarea de sisteme tot mai complexe/realiste și dezvoltarea de metode mai precise de tip DFT, sau codarea eficientă a metodelor post-HF în pachete software, fac ca metodele descrise în această secțiune să fie azi rar folosite.

5. Metode MO semiempirice

Metodele semiempirice [5] pot fi clasificate pe baza modului în care tratează interacțiunea electron-electron.

♦ Metoda EH *(Extended Hückel)*

Calculele Extended Hückel [6] neglijează toate interacțiunile electron-electron, făcând astfel calcule rapide dar nu foarte precise. Ele asigură o estimare calitativă a formelor și energiilor relative ale orbitalilor moleculari și aproximează distribuția spațială a densității electronice. Metodele respective sunt bune la vizualizare și pot fi aplicate în cazul orbitalilor de frontieră pentru descrierea reactivității chimice.

♦ Metodele NDO [4] (*Neglect of Differential Overlap*)

Metodele respective neglijează unele din interacțiunile electron-electron. Pentru rezolvarea ecuației Schrödinger se folosește metoda HF-SCF cu o serie de aproximații.

- Metoda CNDO (*Complet Neglet of differential Overlap*) [4] – produsul a doi orbitali atomici de pe doi atomi diferiți este considerat zero. În acest caz repulsia dintre electronii din orbitalii diferiți depinde doar de natura atomilor implicați şi nu de orbitalii în sine. Deoarece CNDO neglijează aproape total descrierea proprietăților datorate schimbului electronic ele nu fac diferențe între stările care au aceeași configurație electronică, dar valori diferite ale spinului electronic.
- Metoda INDO (*Intermediate Neglect of differential overlap*) [4] – la descrierea repulsiei electron-electron se ia în considerare suprapunerea diferențială dintre orbitalii de pe același atom și se neglijează cea dintre orbitalii de pe atomii diferiți.
- Metoda MINDO/3 [4] – este o versiune de INDO reparametrizată și optimizată pentru a conduce la obținerea de valori mai bune pentru entalpiile de formare și la geometrii moleculare mai bune pentru o mare varietate de sisteme chimice, incluzând compușii ce conțin S, carbocationi organici cu grupări nitro.
- Metodele ZINDO/1 și ZINDO/S [4] – sunt versiuni de INDO, dezvoltate de Michael Zerner, pentru caracterizarea sistemelor moleculare ce conțin metale tranziționale. ZINDO/1 este optimizată pentru descrierea geometriilor moleculare, iar ZINDO/S se folosește pentru predicția spectrelor UV.

♦ Metodele NDDO (*Neglect of Diatomic Differential Overlap*)

Aceste metode teoretice sunt construite pe baza modelului INDO prin includerea densității de suprapunere dintre doi orbitali de pe un atom ce interacționează cu densitatea de suprapunere dintre alți doi orbitali de pe același atom sau de pe altul.

- Metoda MNDO [7] – această metodă a fost introdusă pentru a corecta unele din problemele metodei MINDO/3. În general dă bune rezultate dar tinde să supraestimeze energiile de activare ale reacțiilor chimice și nu dă rezultate bune în cazul moleculelor aglomerate steric, a compușilor hipervalenți cu grupări nitro și a peroxizilor.
- Metoda AM1 (*metoda Austin, versiunea 1*) [1] – este o versiune reparametrizată de MNDO ce include termeni de repulsie nucleară. Deși este mult mai precisă decât MNDO, nu descrie corect legăturile fosfor-oxigen, compușii nitro și peroxizii.
- Metoda PM3 (*modelul parametrizat, versiunea 3*) [1] – reprezintă o a doua reparametrizare a metodei MNDO, aducând îmbunătățiri semnificative metodei AM1.

6. Teoria funcționalelor de densitate (DFT)

Teoria funcționalelor de densitate (DFT), la fel ca și metodele tradiționale ale chimiei cuantice se bazează pe ecuația lui Schrödinger, însă ia în considerare densitatea electronică $\rho(r)=\rho(x,y,z)$ și nu funcția de undă totală a sistemului. Densitatea de electroni reprezintă probabilitatea ca un electron să se găsească în elementul de volum, $d\upsilon$, din jurul nucleului, având coordonatele carteziene x,y,z în raport cu nucleul aflat în origine. Spre deosebire de funcția de undă, care nu poate fi determinată experimental, densitatea de sarcină poate fi măsurată prin metode experimentale precum difracția de raze x.

Dacă privim sarcina electronică ca fiind un nor care înconjoară molecula, atunci variația densității de sarcină punct cu punct corespunde variației densității norului electronic, iar $\rho(r)=\rho(x,y,z)dxdydz$ centrată într-un punct $P(x,y,z)$ reprezintă cantitatea de sarcină din elementul de volum $dxdydz$.

Un alt aspect al teoriei DFT ar mai fi faptul că densitatea de sarcină este o funcție numai de poziție [17], adică este o funcție de numai trei variabile (x,y,z), în timp ce funcția de undă a *N*-electroni este o funcție de *4N* variabile, dintre care trei sunt coordonate spațiale, iar una este coordonata de spin, pentru fiecare electron. Indiferent de mărimea moleculei, densitatea de sarcină rămâne o funcție de trei variabile, în timp ce complexitatea funcției de undă crește cu numărul de electroni [17]. Dacă cunoaștem densitatea electronică a unui sistem molecular, putem determina în continuare energia totală a acestui sistem care este o funcțională a densității electronice: $E=E[\rho(r)]$.

6.1. Modelul Thomas-Fermi

Primele încercări de obținere a informațiilor referitoare la sistemele atomice și moleculare cu ajutorul densității electronice și nu al funcției de undă sunt la fel de vechi ca și mecanica cuantică în sine și datează din 1927. Astfel, teoria Thomas-Fermi (TF) [25] se bazează pe un model cuanto-statistic al electronului care în formularea originală ia în considerare doar energia cinetică, contribuțiile nucleu-electron și electron-electron, fiind tratate în maniera clasică. În modelul lor, autorii ajung la următoarea expresie simplă a energiei cinetice [25], bazată pe gazul electronic uniform, un sistem fictiv cu densitatea electronică constantă.

$$T_{TF}[\rho(r)] = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{2/3}\int \rho^{5/3}(r)\,dr \qquad (6.1)$$

Dacă formula de mai sus se combină cu expresia clasică a potențialului de atracție nucleu-electron și a potențialului de repulsie electron-electron, se obține expresia Thomas-Fermi:

$$E_{TF}[\rho(r)] = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{2/3}\int \rho^{5/3}(r)\,dr - Z\int \frac{\rho(r)}{r}dr + \frac{1}{2}\iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r - r'|}dr\,dr' \qquad (6.2)$$

Această energie E_{TF} este destul de limitată, deoarece este o aproximație grosieră a energiei cinetice reale, iar efectele de corelare și schimb sunt complet neglijate [17]. Cu toate acestea, modelul TF este primul exemplu de funcțională a densității electronice pentru energia sistemului.

6.2. Teorema de existență Hohenberg-Kohn

Prima teoremă [26] Hohenberg-Kohn arată că pentru orice moleculă aflată în starea fundamentală nedegenerată, energia totală, funcția de undă și toate celelalte proprietăți electronice sunt determinate numai de densitatea electronică $\rho(r)$ în starea fundamentală. La rândul său densitatea electronică determină și numărul total de electroni *N* care este dat de expresia:

$$\int \rho(r)\,dr = N, \qquad (6.3)$$

iar localizarea sarcinilor nucleelor este dată de relația:

$$Z_K = -\frac{a_o}{2\rho(r)}\frac{d\rho(r)}{dr}\Big|_{r\to R_K} \qquad (6.4)$$

unde Z_K este sarcina atomului K iar R_K este poziția nucleului atomului K.

Cunoscând poziția și sarcina nucleelor, precum și numărul total de electroni *N*, putem defini Hamiltonianul electronic molecular:

$$H = T + V_{ne} + U_{ee}, \qquad (6.5)$$

unde:

$T = -\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\nabla_i^2$, reprezintă energia cinetică a electronilor

$V_{ne} = \sum_{i=1}^{N}\upsilon(r)$, este potențialul extern

$U_{ee} = \sum_{i=1}^{N}\sum_{i\neq j}^{N} \frac{1}{\left| r_i - r_j \right|}$, reprezintă repulsia electrostatică dintre electroni

Considerând că avem o stare fundamentală nedegenerată, există o singură funcție de undă care pentru Hamiltonianul de mai sus satisface ecuația Schrődinger:

$$H\Psi = E\Psi \ , \qquad (6.6)$$

cu ajutorul acestei funcții de undă putem determina în continuare energia totală a sistemului, precum și toate proprietățile moleculei [26]. În consecință, energia sistemului molecular în starea fundamentală este o funcțională a densității electronice (Figura 6.1): $E = E_{\upsilon}\,[\,\rho(r)]$.

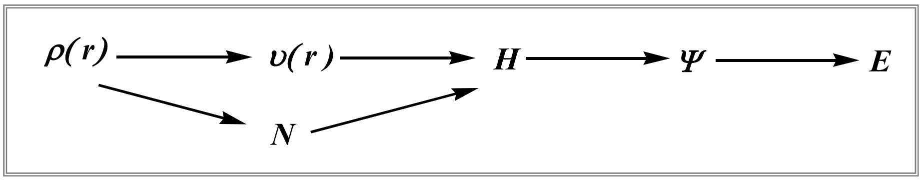


Figura 6.1. Interdependența variabilelor de bază în teorema Hohenberg-Kohn [27]

Pentru a demonstra că potențialul extern este o funcțională unică a densității electronice în starea fundamentală, autorii au recurs la o verificare, folosindu-se de metoda *reducerii la absurd* [26], [28]:

- presupunem că avem o stare fundamentală nedegenerată, caracterizată prin densitatea electronică $\rho(r)$,
- pentru densitatea electronică $\rho(r)$ dată există două valori posibile ale potențialelor externe: $\upsilon_1(r)$ și $\upsilon_2(r)$, cu condiția ca $\upsilon_2(r)$ să nu fie egal cu $(\upsilon_1(r) + const)$, care produc evident două Hamiltoniene diferite: H_1 respectiv H_2, rezultând două funcții de undă diferite pentru aceeași stare fundamentală: Ψ_1 și Ψ_2. Aceste funcții de undă corespund energiilor $E_1 = \langle \Psi_1 | H_1 | \Psi_1 \rangle$ respectiv $E_2 < \langle \Psi_2 | H_2 | \Psi_2 \rangle$
- determinăm valoarea energiei pentru funcția de undă Ψ_2 cu ajutorul Hamiltonianului H_1, folosind teorema variațională:

$$E_1 < \langle \Psi_2 | H_1 | \Psi_2 \rangle = \overbrace{\langle \Psi_2 | H_2 | \Psi_2 \rangle}^{E_2} + \langle \Psi_2 | H_1 - H_2 | \Psi_2 \rangle = E_2 + \int \rho(r)\,[\upsilon_1(r) - \upsilon_2(r)]\,dr \quad (6.7)$$

- determinăm valoarea energiei a funcției de undă Ψ_1 cu ajutorul Hamiltonianului H_2, folosind teorema variațională:

$$E_2 < \langle \Psi_1 | H_2 | \Psi_1 \rangle = \overbrace{\langle \Psi_1 | H_1 | \Psi_1 \rangle}^{E_1} + \langle \Psi_1 | H_2 - H_1 | \Psi_1 \rangle = E_1 + \int \rho(r)[\upsilon_1(r) - \upsilon_2(r)]\, dr \quad (6.8)$$

- adunăm ecuațiile de mai sus, obținându-se inegalitatea de mai jos, care ne conduce la o contradicție:

$$E_1 + E_2 < E_2 + E_1 \text{ sau } 0 < 0 \quad (6.9)$$

Astfel s-a ajuns la concluzia că nu pot exista două potențiale externe diferite pentru un sistem caracterizat de aceeași densitate electronică [26], altfel spus potențialul extern $\upsilon(r)$ este o funcțională unică a densității electronice $\rho(r)$ (Figura 6.2).

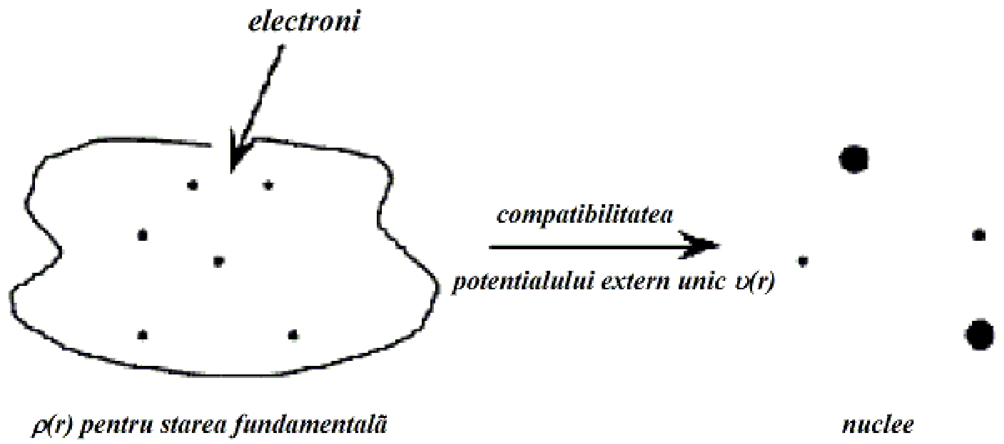


Figura 6.2. Vizualizarea primei teoreme Hohenberg-Kohn [27].

6.3. Teorema variațională Hohenberg-Kohn

În prima teoremă HK s-a arătat că energia sistemului este o funcțională a densității electronice, prin urmare și energia cinetică, respectiv potențialul electrostatic de repulsie electron-electron vor fi scrise ca funcționale ale densității electronice [26] și anume: $T[\rho(r)]$ și $U_{ee}[\rho(r)]$, care sunt definite cu ajutorul unei funcționale universale $F[\rho(r)]$:

$$F[\rho(r)] = T[\rho(r)] + U_{ee}[\rho(r)] = \langle \Psi | T + U | \Psi \rangle \quad (6.10)$$

Făcând notația de mai sus, putem scrie funcționala energiei totale pentru un potențial extern unic $\upsilon(r)$:

$$E_\upsilon[\rho(r)] = \int \upsilon(r)\rho(r) + F[\rho(r)], \quad (6.11)$$

unde primul termen este dependent de potențialul extern iar al doilea termen este independent de $\upsilon(r)$.

Oricare ar fi densitatea electronică $\rho(r)$ care satisface condiția: $\int \rho(r)dr = N$; $\rho(r) \geq 0$, putem reprezenta următoarea relație:

$$E_{\upsilon(r)}[\rho(r)] \geq E_{\upsilon(r)}[\rho_o(r)] \equiv E, \qquad (6.12)$$

unde $\rho_o(r)$ și E sunt densitatea, respectiv energia sistemului fundamental. Ecuația *(22)* ne asigură că orice valoare a energiei moleculei calculată din ecuațiile Kohn-Sham, care vor fi prezentate ulterior, va fi mai mare sau cel mult egală cu valoarea exactă sau reală a energiei moleculei.

Această teoremă [26] este echivalentă cu principiul variațional prezentat în cadrul metodelor *ab initio*, de aceea a doua teoremă Hohenberg-Kohn mai poartă numele de teorema variațională HK.

Ambele teoreme descrise mai sus se aplică doar stării fundamentale a unui sistem molecular, ceea ce constituie o limitare. Hohenberg şi Kohn au arătat că există o corelație între energia stării fundamentale și densitatea electronică totală, însă doar se afirmă existența funcționalei și nu ne dă nici un indiciu despre modul în care se poate calcula.

6.4. Procedeul selfconsistent al ecuațiilor Kohn-Sham

În 1965, Kohn și Sham [29] au descris funcționala energiei pentru un sistem molecular real în care electronii interacționează reciproc, apelând la un sistem de referință non-interactiv în care electronii nu interacționează. Astfel putem nota cu $\Delta T[\rho(r)]$ diferența dintre energia cinetică reală și energia cinetică a sistemului de referință:

$$\Delta T[\rho(r)] = T[\rho(r)] - T_r[\rho(r)] \qquad (6.13)$$

Într-un mod similar notăm cu $\Delta U_{ee}[\rho(r)]$ diferența de energie potențială de repulsie electron-electron dintre sistemul real și energia clasică de repulsie, care rezultă prin însumarea energiilor de repulsie a unor perechi de elemente de volum infinit de mici $\rho(r)dr$ și $\rho(r')dr'$:

$$\Delta U_{ee}[\rho(r)] = U_{ee}[\rho(r)] - \frac{1}{2}\iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r - r'|} dr\,dr' \qquad (6.14)$$

Energia stării fundamentale a sistemului real [30] va avea următoarea formă:

$$E[\rho(r)] = T_r[\rho(r)] + \int \upsilon(r)\rho(r)dr + \frac{1}{2}\iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r - r'|} dr dr' + \Delta T[\rho(r)] + \Delta U_{ee}[\rho(r)] \quad (6.15)$$

Suma ultimilor doi termeni reprezintă funcționala energiei de corelare-schimb, $E_{XC}[\rho(r)]$, expresia energiei sistemului luând forma următoare *(26)*:

$$E[\rho(r)] = \int \upsilon(r)\rho(r)dr + T_r[\rho(r)] + \frac{1}{2}\iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|}drdr' + E_{XC}[\rho(r)] \quad (6.16)$$

Primul termen din ecuația *(6.16)* este ușor de calculat dacă se cunoaște densitatea electronică, ceea ce nu se poate spune pentru termenul al doilea care se referă la energia cinetică a unui singur electron a sistemului de referință în starea fundamentală. Folosind notația Dirac, putem scrie:

$$T_r[\rho(r)] = \left\langle \Psi_r \left| -\sum_{i=1}^{N} \frac{1}{2}\nabla_i^2 \right| \Psi_r \right\rangle \quad (6.17)$$

Deoarece electronii nu interacționează, funcția de undă totală poate fi scrisă sub forma unui determinant Slater [30], folosind orbitalii Kohn-Sham, care au doar un rol teoretic, punându-ne la dispoziție un mod de a exprima energia cinetică cu ajutorul densității de sarcină.

$$\Psi_r = \frac{1}{\sqrt{4!}} \begin{vmatrix} \phi_1^{KS}(1)\alpha(1) & \phi_1^{KS}(1)\beta(1) & \phi_2^{KS}(1)\alpha(1) & \phi_2^{KS}(1)\beta(1) \\ \phi_1^{KS}(2)\alpha(2) & \phi_1^{KS}(2)\beta(2) & \phi_2^{KS}(2)\alpha(2) & \phi_2^{KS}(2)\beta(2) \\ \phi_1^{KS}(3)\alpha(3) & \phi_1^{KS}(3)\beta(3) & \phi_2^{KS}(3)\alpha(3) & \phi_2^{KS}(3)\beta(3) \\ \phi_1^{KS}(4)\alpha(4) & \phi_1^{KS}(4)\beta(4) & \phi_2^{KS}(4)\alpha(4) & \phi_2^{KS}(4)\beta(4) \end{vmatrix} \quad (6.18)$$

Pentru a simplifica integralele care implică determinanți Slater, expresia energiei cinetice este rescrisă cu ajutorul orbitalilor KS folosind regulile Slater-Condon:

$$T_r[\rho(r)] = -\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N} \left\langle \phi_i^{KS}(1) \middle| \nabla_1^2 \middle| \phi_i^{KS}(1) \right\rangle \quad (6.19)$$

Pentru a găsi energia electronică minimă trebuie minimizată energia electronică prin varierea (δ) funcțiilor orbitale KS până la atingerea optimului:

$$\delta E_{\upsilon}[\rho(r)] = \int \delta\rho(r) \left\{ \frac{\delta T[\rho(r)]}{\delta\rho(r)}\Big|_{\rho=\rho_o} + \upsilon(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|}dr' + \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta\rho(r)}\Big|_{\rho=\rho_o} - \varepsilon \right\} dr = 0,$$

(6.20)

cu notațiile corespunzătoare:

$$\upsilon_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta\rho(r)}\Big|_{\rho=\rho_o} \quad (6.21)$$

și

$$\upsilon_{ef}(r) = \upsilon(r) + \int \frac{\rho_o(r')}{|r-r'|}dr' + \upsilon_{xc}(r) \quad (6.22)$$

unde $\upsilon_{xc}(r)$ reprezintă potențialul de corelare-schimb, fiind definit ca derivată parțială a energiei de corelare-schimb $E_{xc}[\rho(r)]$ în raport cu densitatea electronică $\rho(r)$.

Substituind expresiile *(6.21)* și *(6.222)* în ecuația *(6.20),* vom obține o formă asemănătoare cu ecuația *(6.15)* pentru un sistem non-interactiv, în care electronii se mișcă într-un potențial efectiv extern $\upsilon_{ef}(r)$. Astfel densitatea electronică pentru starea fundamentală $\rho_o(r)$ poate fi determinată în urma soluționării ecuației pentru un singur electron:

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + \upsilon_{ef}(r) - \varepsilon_j\right)\varphi_j(r)=0, \qquad (6.23)$$

cu

$$\rho_o(r)=\sum_{j=1}^{N}\left|\varphi_j(r)\right|^2, \qquad (6.24)$$

Aceste expresii sunt așa-numitele ecuații self-consistent Kohn-Sham, care vor fi rezolvate printr-un procedeu *selfconsistent* (Figura 6.3): se presupune inițial o densitate de sarcină a sistemului de referință $\rho_o(r)$, care este identică cu densitatea reală a sistemului nostru cu ajutorul căreia se determină potențialul de corelare-schimb $\upsilon_{xc}(r)$ și potențialul efectiv $\upsilon_{ef}(r)$, conform relațiilor *(6.21)* și *(6.222)*. În continuare se determină o nouă densitate de sarcină din ecuațiile *(6.23)* și *(6.24)*, după care are loc testarea convergenței.

Energia sistemului este dată de următoarea relație:

$$E[\rho_o(r)]=\sum_j \varepsilon_j + E_{xc}[\rho_o(r)] - \int \upsilon_{xc}(r)\rho_o(r)dr - \frac{1}{2}\int\frac{\rho_o(r)\rho_o(r')}{|r-r'|}dr\,dr'. \qquad (6.25)$$

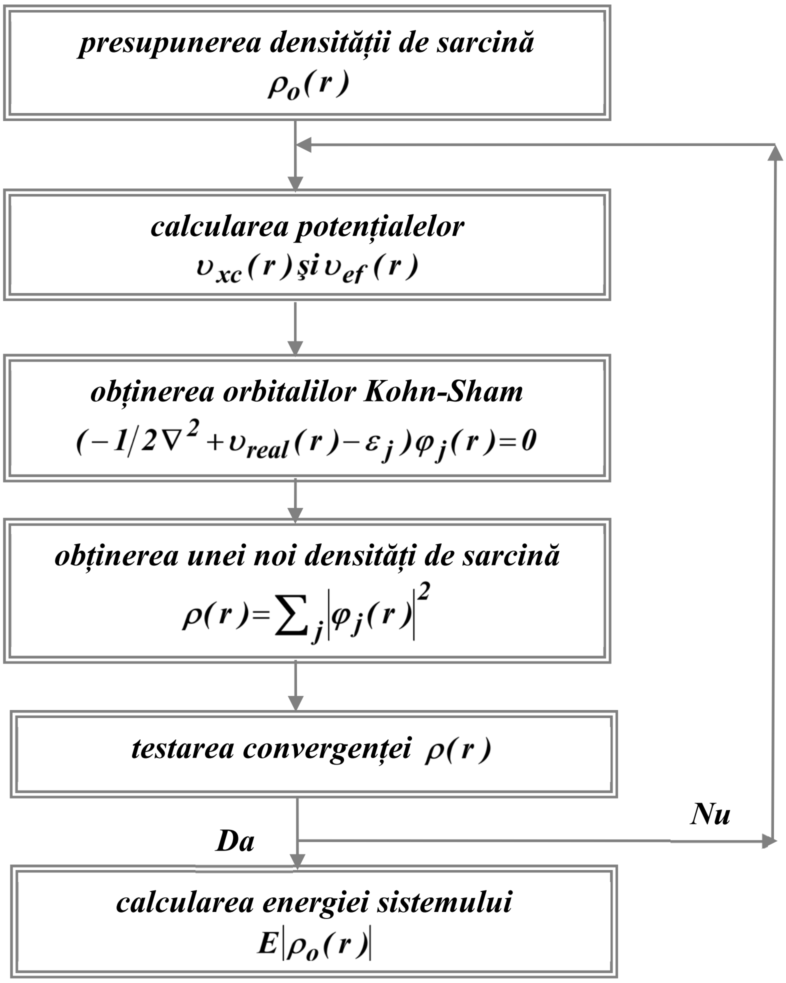


Figura 6.3. Reprezentarea procedeului selfconsistent al ecuațiilor Kohn-Sham.

6.5. Expresia LCAO în ecuațiile Kohn-Sham

Ecuațiile Kohn-Sham se rezolvă într-un mod asemănător rezolvării ecuațiilor HF [17], orbitalii moleculari Kohn-Sham fiind reprezentați ca o combinație liniară de funcții de bază localizate pe atomi χ (aproximația LCAO):

$$\phi_i^{KS}=\sum_{\mu=1}^{L}c_{\mu i}\chi_i \tag{6.26}$$

funcțiile χ_i fiind analitic cunoscute, rămân necunoscuți doar coeficienții $c_{\mu i}$. Datorită acestei asemănări, se pot folosi aceleași seturi de bază [31] ca și în metoda HF.

Dacă înlocuim orbitalii ϕ_i^{KS} cu combinația liniară a funcțiilor de bază ecuația *(6.21)* devine:

$$\hat{f}^{KS}(r_1)\sum_{\mu=1}^{L}c_{\mu i}\chi_\mu(r_1)=\varepsilon_i\sum_{\mu=1}^{L}c_{\mu i}\chi_\mu(r_1) \tag{6.27}$$

Dacă ambele părți ale ecuației de mai sus sunt multiplicate cu o funcție de bază arbitrară, de exemplu cu $\chi_\nu(r_1)$ și se integrează peste tot domeniul spațial obținem L ecuații ($1 \le i \le L$):

$$\sum_{\mu=1}^{L} c_{\mu i} \int \chi_\nu(r_1)\, \hat{f}^{KS}(r_1) \chi_\mu(r_1)\, dr_1 = \varepsilon_i \sum_{\mu=1}^{L} c_{\mu i} \int \chi_\nu(r_1) \chi_\mu(r_1)\, dr_1 \tag{6.28}$$

În continuare se vor defini două matrice:

$$F_{\nu\mu}^{KS} = \int \chi_\nu(r_1)\, \hat{f}^{KS} \chi_\mu(r_1)\, dr_1 \tag{6.29}$$

ce reprezintă un element al matricii Kohn-Sham $\mathbf{F^{KS}}$, iar

$$S_{\nu\mu} = \int \chi_\nu(r_1) \chi_\mu(r_1)\, dr_1 \tag{6.30}$$

este un element al matricii de acoperire **S**.

Făcând aceste notații, ecuația *(6.25)* devine:

$$\sum_{\mu=1}^{L} c_{\mu i} \left(F_{\nu\mu}^{KS} - \varepsilon_i S_{\nu\mu} \right) = 0 \tag{6.31}$$

sau mai pot fi scrise într-o formă matriceală mai compactă:

$$\boldsymbol{F^{KS}C = SC\varepsilon} \tag{6.32}$$

unde **C** este o matrice pătrată $L \times L$ a coeficienților de expansiune $c_{\mu i}$:

$$C = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & \cdots & c_{1L} \\ c_{21} & c_{22} & \cdots & c_{2L} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ c_{L1} & c_{L2} & \cdots & c_{LL} \end{pmatrix}, \tag{6.33}$$

și matricea ε este o matrice diagonală ce conține energiile fiecărui orbital molecular Kohn-Sham:

$$\varepsilon = \begin{pmatrix} \varepsilon_1 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & \varepsilon_2 & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & \varepsilon_L \end{pmatrix} \tag{6.34}$$

Orbitalii moleculari Kohn-Sham sunt descriși cu ajutorul coeficienților de expansiune din matricea ***(43),*** fiecare coloană reprezentând contribuția funcțiilor de bază $\chi_1, \chi_2, \ldots, \chi_n$ la formarea orbitalilor moleculari $\phi_1^{KS}, \phi_2^{KS}, \ldots, \phi_L^{KS}$. Pentru a obține elementele matricelor **C** și ε se recurge la soluționarea ecuației matriceale Kohn-Sham, similară cu ecuația Hartree-Fock, unde avem matricea Fock **F** in locul matricei Kohn-Sham $\mathbf{F^{KS}}$**.**

Elementele de matrice [17] corespunzătoare operatorului Kohn-Sham $\mathbf{F^{KS}}$ pot fi scrise explicit, în raport cu funcțiile de bază alese, sub forma:

$$F_{\nu\mu}^{KS} = \int \chi_{\nu}(r_1)\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{1A}} + \int \frac{\rho(r_2)}{r_{12}} dr_2 + \upsilon_{XC}(r_1)\right)\chi_{\mu}(r_1)dr_1$$

$$= -\frac{1}{2}\int \chi_{\nu}(r_1)\nabla^2 \chi_{\mu}(r_1)dr_1 - \int \chi_{\nu}(r_1)\sum_A \frac{Z_A}{r_{1A}} \chi_{\mu}(r_1)dr_1 + \qquad (6.35)$$

$$+\iint \chi_{\nu}(r_1)\frac{\rho(r_2)}{r_{12}}\chi_{\mu}(r_1)dr_1 dr_2 + \int \chi_{\nu}(r_1)\upsilon_{XC}(r_1)\chi_{\mu}(r_1)dr_1.$$

unde primii doi termeni reprezintă energia cinetică a electronilor și energia potențială de respingere electron-nucleu, care depind doar de coordonatele unui singur electron şi astfel pot fi exprimați ambii termeni cu ajutorul unei singure integrale:

$$h_{\nu\mu} = \int \chi_{\nu}(r_1)\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{1A}}\right]\chi_{\mu}(r_1)dr_1 \qquad (6.36)$$

Pentru a defini al treilea termen [17] , trebuie să introducem expresia densității de sarcină ρ , determinată de aproximația LCAO:

$$\rho(r) = \sum_i^N \left|\phi_i^{KS}(r)\right|^2 = \sum_i^N \sum_\nu^L \sum_\mu^L c_{\nu i} c_{\mu i} \chi_\nu(r)\chi_\mu(r) \qquad (6.37)$$

care conține expresia matricii de densitate:

$$P_{\nu\mu} = \sum_i^N c_{\nu i} c_{\mu i} \qquad (6.38)$$

Astfel putem scrie integrala $J_{\nu\mu}$ ce reprezintă interacțiunea electrostatică coulombiană ce implică coordonatele a doi electroni:

$$J_{\nu\mu} = \sum_\eta^L \sum_\sigma^L P_{\eta\sigma} \iint \chi_\nu(r_1)\chi_\mu(r_1)\frac{1}{2}\chi_\eta(r_2)\chi_\sigma(r_2)dr_1 dr_2 \qquad (6.39)$$

Ultimul termen din ecuația *(45)* și anume potențialul de corelare și schimb este reprezentat de următoarea integrală:

$$V_{\nu\mu}^{XC} = \int \chi_\nu(r_1)\upsilon_{XC}(r_1)\chi_\mu(r_1)dr_1 \qquad (6.40)$$

Operatorul Kohn-Sham este asemănător cu operatorul Fock, cu excepția faptului că operatorul de schimb $K_{\nu\mu}$ este înlocuit cu potențialul de corelare și schimb $V_{\nu\mu}^{XC}$.

Astfel ecuațiile Kohn-Sham pot fi rezolvate iterativ printr-o ***procedură SCF*** analoagă cu cea întâlnită în cadrul metodei Hartree-Fock [17], obținându-se astfel setul de orbitali Kohn-Sham ϕ_i^{KS} .

6.6. Funcționala energiei de corelare-schimb

În cazul metodelor DFT, funcționala energiei de corelare-schimb $E_{XC}[\rho(r)]$ este cea care determină calitatea rezultatelor, deoarece celelalte funcționale prezente în ecuația energiei totale a sistemului molecular sunt exact determinate. Într-adevăr dacă s-ar cunoaște funcționala $E_{XC}[\rho(r)]$, atunci Kohn-Sham-DFT ar fi o teorie exactă. Deși s-a demonstrat că $E_{XC}[\rho(r)]$ este o funcțională exactă, totuși complexitatea ei ar face-o la fel de dificil de utilizat pe cât este de dificilă rezolvarea ecuației lui Schrödinger. De aceea se recurge la anumite aproximări ale funcționalei energiei de corelare-schimb $E_{XC}[\rho(r)]$, care vor fi ilustrate în continuare.

Majoritatea cercetărilor DFT moderne implică dezvoltarea de noi funcționale de corelare și schimb, numărul mare al acestora putând crea confuzie. De aceea, înainte de toate trebuie de făcut o remarcă generală asupra nomenclaturii denumirii funcționalelor, care nu este o regulă obligatorie. Mulți autori denumesc funcționalele ca "XC", unde X reprezintă componenta de schimb, iar C – componenta de corelare, ambele fiind denumite cu inițiale ale autorilor care le-au dezvoltat și eventual anul apariției, dacă aceiași autori au propus/descoperit mai mult decât o funcțională.

6.6.1. Aproximațiile densității locale (LDA) și densității de spin locale (LSDA)

Cea mai simplă aproximare a energiei de corelare-schimb $E_{XC}[\rho_o(r)]$ o reprezintă aproximația densității locale [32] (LDA). Această aproximație se aplică doar în cazul gazului electronic omogen, în care numărul electronilor și volumul gazului tind spre infinit ($N \to \infty$, $V \to \infty$), iar densitatea electronică ($N/V = \rho$) rămâne constantă sau variază foarte lent cu poziția.

$$E_{XC}^{LDA} = E_{XC}^{LDA}[\rho(r)] \tag{6.41}$$

Astfel funcțională de corelare-schimb $E_{XC}[\rho(r)]$ se poate exprima într-o formă simplă, care poartă numele de aproximația densității locale (LDA) și anume:

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(r)] = \int \rho(r)\, \varepsilon_{XC}(\rho(r))\, dr \tag{6.42}$$

unde $\varepsilon_{XC}(\rho(r))$ reprezintă energia de corelare-schimb a unei singure particule din gazul electronic omogen cu densitatea corespunzătoare $\rho(r)$.

Expresia $\varepsilon_{XC}(\rho(r))$ se compune din două componente [32]: prima componentă reprezintă energia de schimb $\varepsilon_X(\rho(r))$ și cealaltă componentă este contribuția energiei de corelare $\varepsilon_C(\rho(r))$ a unui singur electron:

$$\varepsilon_{XC}(\rho(r)) = \varepsilon_X(\rho(r)) + \varepsilon_C(\rho(r)). \qquad (6.43)$$

Ambele componente din ecuația *(6.43)* au fost determinate cu ajutorul anumitor metode, dezvoltate în perioade diferite.

Cu mai bine de zece ani, înaintea apariției metodei Kohn-Sham, Slater [33] a dezvoltat în 1951 metoda Xα sau Hartree-Fock-Slater (HFS), în care energia de corelare este neglijată, iar componenta energiei de schimb pentru un singur electron $\varepsilon_X(\rho(r))$ este dată de relația:

$$\varepsilon_X = -\frac{3}{4}\sqrt[3]{\frac{3\rho(r)}{\pi}}, \qquad (6.44)$$

astfel funcțională energiei de schimb va avea următoarea formă:

$$E_X^{X\alpha} = -\frac{9}{8}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3}\alpha\int\rho(r)^{4/3}\,dr. \qquad (6.45)$$

Parametrul α a fost optimizat empiric pentru toate elementele din sistemul periodic, obținându-se valori cuprinse între 2/3 – 1 pentru majoritatea elementelor [33].

Termenul $\varepsilon_X(\rho(r))$ a fost determinat mai devreme și pe altă cale decât Slater de către Bloch [34] (1929) și Dirac [35] (1930) care au folosit de asemenea gazul electronic omogen.

Pentru componenta energiei de corelare $\varepsilon_C(\rho(r))$ nu se cunoaște o expresie la fel de explicită ca şi în cazul componentei energiei de schimb. În 1980, Vosko, Wilk şi Nusair [36] au relatat câteva expresii pentru ε_C, o aproximație uzuală este parametrizarea [37] lui Perdew și Zunger a rezultatelor cuantice Monte Carlo ale lui Ceperley şi Alder care de regulă sunt exacte [38]:

$$\varepsilon_C(\rho(r)) = \begin{cases} A\ln r_s + B + C r_s \ln r_s + D r_s, & r_s \le 1 \\ \gamma/(1 + \beta_1\sqrt{r_s} + \beta_2 r_s), & r_s > 1 \end{cases} \qquad (6.46)$$

Mult mai recent însă, Perdew și Wang (1992) au determinat o expresie în formă analitică [39] pentru termenul energiei de corelare $\varepsilon_C(\rho(r))$ și probabil de o acuratețe mai avansată.

Aproximația LDA este valabilă doar în cazul sistemelor închise, unde electronii sunt împerecheați, iar spinii se compensează reciproc.

Aproximația densității de spin locale [40] (LSDA) se folosește pentru a determina funcționala energiei de corelare-schimb (E_{XC}^{LSDA}) pentru sisteme deschise, luându-se în

considerare orbitali KS diferiți ϕ_{α}^{KS}, respectiv ϕ_{β}^{KS}, rezultând astfel două densități electronice diferite ρ_{α}, respectiv ρ_{β}.

$$E_{XC}^{LSDA}[\rho_{\alpha}(r), \rho_{\beta}(r)] = E_{XC}^{LSDA}[\rho(r), \xi(r)] \tag{6.47}$$

Astfel expresia funcționalei energiei de corelare-schimb va lua următoarea formă:

$$E_{XC}^{LSDA}[\rho_{\alpha}, \rho_{\beta}] = \int \rho(r)\varepsilon_{XC}(\rho(r), \xi(r))\, dr\,. \tag{6.48}$$

unde ξ este densitatea de spin normalizată:

$$\xi(r) = \frac{\rho_{\alpha}(r) - \rho_{\beta}(r)}{\rho(r)} \tag{6.49}$$

Această metodă (LSDA) are unele avantaje, putând fi aplicată sistemelor cu unul sau mai mulți electroni desperecheați (ex. radicalii). Pentru sistemele în care toți electronii sunt împerecheați, metoda LSDA este echivalentă cu metoda LDA (Figura 6.4).

Pentru a interpreta aproximația densității locale vom lua în considerare cazul general al unui atom sau al unei molecule pentru un sistem deschis (open-shell). La o anumită poziție *r* în sistemul respectiv avem densitățile de spin ρ_{α} și ρ_{β}, care sunt introduse ulterior în ecuația *(6.48)* pentru a obține $E_{XC}[\rho(r)]$. Astfel, asociem densităților energiile și potențialele de corelare și de schimb pe care le-ar avea un electron omogen. Această procedură se repetă pentru fiecare punct al spațiului, iar contribuțiile individuale sunt însumate așa cum este prezentat schematic în Figura 6.4.

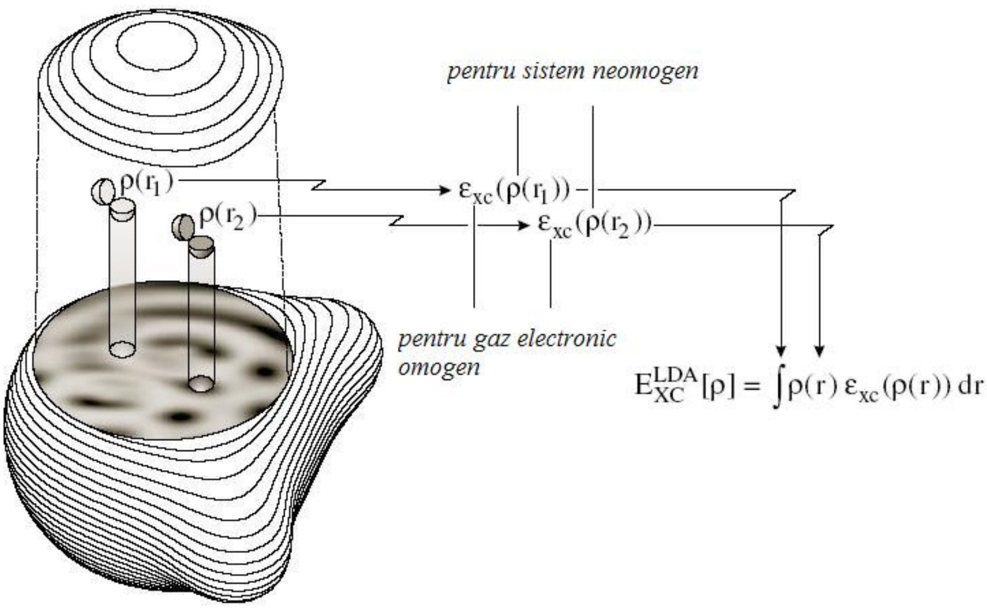


Figura 6.4. Descrierea aproximației densității locale

Aproximațiile densității locale sau de spin sunt niște aproximații mai drastice, deoarece densitatea în sistemul real nu este constantă în orice punct al spațiului. Prin urmare se pune întrebarea dacă rezultatele obținute cu un asemenea model au vreo valoare. În mod surprinzător experienţa dovedește ca aproximațiile descrise mai sus conduc la rezultate care sunt comparabile sau chiar mai bune decât cele corespunzătoare aproximației HF [40].

6.6.2. Aproximația gradientului generalizat (GGA)

Teoria funcționalelor de densitate nu a fost acceptată pe scară largă în chimia computațională atâta timp cât se folosea doar aproximația densității locale LDA pentru descrierea $E_{XC}[\rho(r)]$, fiind mai mult în fizica solidului. Situația s-a schimbat semnificativ când s-au adus îmbunătățiri la metoda LDA, luându-se în considerare informații suplimentare, referitoare la gradientul densității de sarcină $\nabla\rho$, adică panta (derivata în raport cu poziția densității de sarcină), pentru a tine cont și de neomogenitatea distribuției densității electronice [41].

$$E_{XC}^{GGA} = \int f\left(\rho_\alpha, \rho_\beta, \nabla\rho_\alpha, \nabla\rho_\beta\right)dr \tag{6.49}$$

Aceste funcționale poartă numele de funcționale de densitate cu gradient corectat [41] (GGA) sau funcționale LDA cu corecții non-locale de corelare și schimb [42] ($LDA-NL/XC$), care pot fi descrise conform relației:

$$E_{XC}^{GGA} = \int \rho(r)\varepsilon_{XC}(\rho(r))dr + \int F_{XC}\left(\rho(r), \nabla\rho(r)\right)dr, \tag{6.50}$$

unde F_{XC} este o funcție care îndeplinește o serie de condiții în cadrul stabilirii energiei de corelare-schimb.

Aproximația GGA aduce îmbunătățiri semnificative pentru descrierea proprietăților sistemelor [43], în special energiilor de legătură care au fost supraestimate cu o medie de 20-30% de către metoda HF.

În practică, funcționala E_{XC}^{GGA} poate fi scrisă ca o sumă a două contribuții aduse la funcționalele de schimb și corelare, ambele fiind negative:

$$E_{XC}^{GGA} = E_X^{GGA} + E_C^{GGA} \tag{6.51}$$

Contribuțiile de schimb E_X^{GGA} sunt semnificativ mai mari în valoare absolută decât cele de corelare E_C^{GGA}. De exemplu, pentru atomul de Ar $E_X^{GGA} = -30.19\,hartree$, iar $E_C^{GGA} = -0.72\,hartree$. Din acest motiv nu este surprinzător faptul că, corecțiile de gradient

aplicate unor funcționale de schimb sunt mai eficiente decât cele aplicate funcționalelor de corelare [30].

În continuare vom descrie expresia contribuției de schimb la energia de corelare-schimb:

$$E_X^{GGA} = E_X^{LDA} - \sum_{\sigma} \int F(s_\sigma) \rho_\sigma^{4/3}(r) dr, \qquad (6.52)$$

unde funcția F este gradientul densității reduse pentru spinul σ, iar s_σ este parametru de neomogenitate:

$$s_\sigma = \frac{|\nabla \rho_\sigma(r)|}{\rho_\sigma^{4/3}(r)}. \qquad (6.53)$$

Pe baza funcției F au fost dezvoltate două clase de funcționale de schimb GGA. Prima se bazează pe funcționala de schimb dezvoltată de Becke în 1988 (abreviată B sau B88) [44].

$$F^B = \frac{\beta s_\sigma^2}{1 + 6\beta s_\sigma \sinh^{-1} s_\sigma} \qquad (6.54)$$

β este un parametru empiric fitat pe energiile de schimb cunoscute exact ale atomilor de gaze nobile He-Rn și are valoarea 0.0042. Funcționale înrudite cu aceasta sunt FT97 [45] (M. Filatov și W. Thiel, 1997), funcționala de schimb dezvoltată de Perdew și Wang în 1991 (PW91) [39], care nu conține parametri empirici ci este construită pe baza funcționalei de corelare LDA și a funcționalelor CAM(A), respectiv CAM(B) dezvoltate de către Handy şi colaboratorii săi.

A doua clasă de funcționale de schimb GGA se bazează pe o funcție a gradientului densității reduse. Cele mai reprezentative sunt funcționalele dezvoltate de către Becke în 1986 (B86) [46], Perdew, 1986 (P) [47], Lacks și Gordon, 1993 (LG) sau de către Perdew, Burke și Ernzerhof, 1996 (PBE) [41].

Funcționalele de corelare cu gradient corectat corespunzătoare au forme mai complicate, astfel încât discuțiile referitoare la aceste funcționale vor fi limitate. Cea mai folosită este funcționala de corelare Perdew 1986 (P86) [47] ce conține un singur parametru empiric fitat pe energia de corelare a atomului de Ne. În 1991, Perdew și Wang au îmbunătățit această funcțională, eliminând parametrul empiric, astfel rezultând funcționala de corelare PW91 [39].

O altă funcțională de corelare foarte populară este datorată lui Lee, Yang și Par în 1988 (LYP) [48]. Spre deosebire de celelalte funcționale, menționate până acuma, LYP nu se bazează pe gazul electronic omogen, ci provine dintr-o expresie a energiei de corelare a atomului de heliu.

Funcționala (LYP) este una din puținele care corectează autointeracția introdusă de potențialul coulombian de respingere dintre electroni [48].

În principiu, orice funcțională de schimb poate fi combinată cu oricare din funcționalele de corelare, cum ar fi funcționala de schimb Becke este aleasă adesea ca parte de schimb, fiind combinată fie cu funcționala de corelare P86 sau cu LYP, rezultând BP86 [44], [47] sau BLYP [44], [48], uneori se folosește funcționala de corelare PW91, rezultând BPW91 [44], [39].

6.6.3. Funcționalele hibride

Funcționalele hibride rezultă prin introducerea unui termen care este calculat cu ajutorul teoriei HF.

Cea mai populară funcțională hibridă este bazată pe funcționala de schimb, dezvoltată de Becke [49] în 1993 (B3), modificată de Stevens [50] în 1994 care este combinată cu funcționala de corelare LYP. Această funcțională, numită Becke3LYP sau B3LYP are forma:

$$E_{XC}^{B3LYP} = (1 - a_0 - a_X)E_X^{LSDA} + a_0 E_X^{HF} + a_X E_X^{B88} + (1 - a_C)E_C^{VWN} + a_C E_C^{LYP} \qquad (6.55)$$

Cei trei parametri a_0, a_X și a_C sunt optimizați pentru a reproduce cât mai exact energiile de atomizare ale moleculelor.

Alături de B3LYP, s-au dezvoltat și alte funcționale hibride B3PW91 sau B3P86, care înlocuiesc funcționala de corelare LYP cu PW91, respectiv P86 [17].

7. Corecții pentru creșterea realismului modelelor

7.1. Corecții fără modificarea compoziției chimice a modelului

7.1.1. Efecte relativiste

Metodele chimice cuantice standard nu țin cont de efectele relativiste care însoțesc electronii de mare viteză. Astfel, unul dintre motivele din spatele incompatibilității mecanicii cuantice și a teoriei relativității constă în lipsa corecției relativiste în ecuația lui Schrödinger. În plus, aceeași ecuație Schrödinger este invariantă în ceea ce privește transformarea galileană, care explică dependența clasică a mișcării unui corp în două sisteme de referință care, la rândul lor, sunt în mișcare unul față de celălalt, dar nu reușește să fie invariante cu în ceea ce privește transformarea Lorentz, care este versiunea relativistă a transformării galileene (cf. Figura 7.1). Invarianța cu privire la o transformare implică faptul că niciun sistem de coordonate nu este tratat în mod preferențial, adică că forma ecuațiilor de guvernare ale teoriei rămâne aceeași în ambele sisteme de referință. Dacă este aplicată la două sisteme de referință care se mișcă la viteze mici (comparativ cu viteza luminii), ecuația Schrödinger își păstrează forma în ambele sisteme de referință (adică este invariabilă în ceea ce privește transformarea galileană). Cu toate acestea, în raport cu un sistem de referință staționar, ecuația Schrödinger își schimbă forma atunci când este aplicată unui sistem de referință care se mișcă la viteze relativiste.

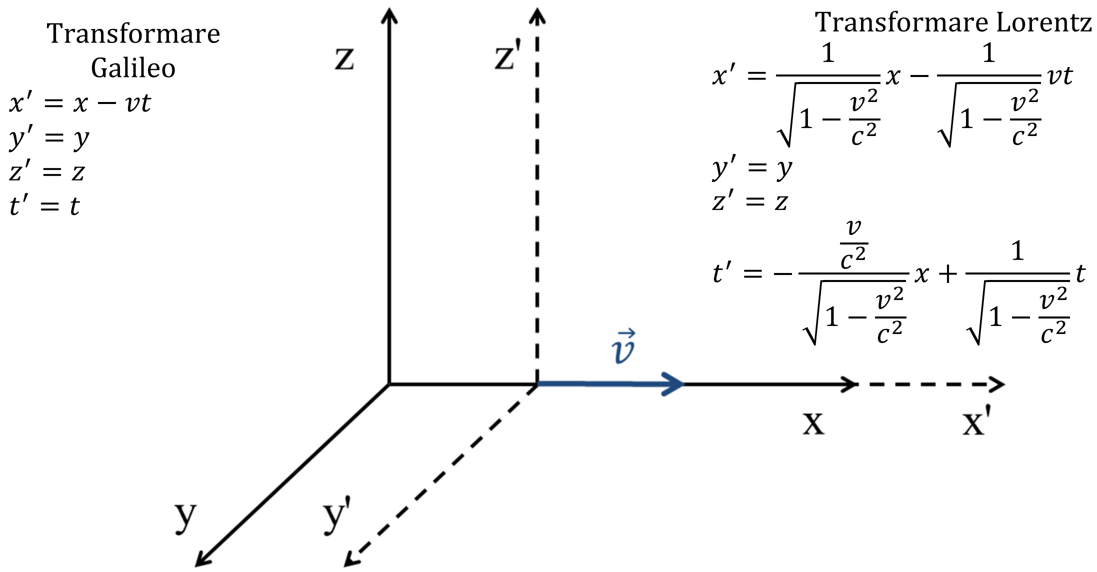


Figura 7.1. Transformările Galileene și Lorentz ale coordonatelor unui sistem de referință în mișcare, x'y'z', în raport cu un sistem de referință xyz în picioare. Mișcarea lui x'y'z' este stabilită de-a lungul axei x a lui xyz la o viteză v. Când $v \ll c$ transformarea galileană este recuperată din transformarea Lorentz.

Electronii din straturile interioare ale elementelor grele sunt supuși unor potențiale electrostatice atât de mari încât devin accelerați la viteze comparabile cu viteza luminii. Unul dintre cele mai interesante rezultate ale teoriei relativității speciale este contracția spațială experimentată de un corp în mișcare în cadrul unui sistem de referință static. Din punct de vedere temporal, acest efect este antagonic și acum timpul experimentat de un corp în mișcare va deveni dilatat în cadrul unui sistem de referință în repaus. Ambele rezultate vin ca consecințe directe ale transformării Lorentz și trebuie să urmeze expresia matematică

$$length_{rest} = length_{moving}\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}; \quad și \quad time_{rest} = \frac{time_{moving}}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}} \qquad \textbf{(7.1)}$$

Distanțele străbătute în timp (length în ecuația 7.1) de către un electron 1s vor fi prin urmare contractate în cazul unui nucleu greu și, astfel, se poate aștepta ca orbitalul atomic în sine să devină mai contractat din cauza acestui efect relativist. În general, contracția unui orbital este direct legată de stabilizarea sa energetică și, astfel, este de așteptat ca orbitalii atomici cei mai apropiați de nucleu să devină mai stabilizați în atomii grei. Consecințele acestei perturbări relativiste a structurilor electronice ale elementelor grele sunt cel mai bine exemplificate în cazul atomului Au. Culoarea sa galbenă caracteristică este un efect al perturbării structurilor sale electronice cauzate de electronii relativiști de bază. În absența fenomenului relativist, atomul Au ar prezenta o culoare argintie.

Magnitudinea efectelor relativiste depinde de pătratul sarcinii atomice Z. În principiu o descriere foarte precisă a structurii electronice nu poate fi completă fără efecte relativiste nici măcar pentru atomul de hidrogen – însă precizia restului aparatului matematic și a datelor experimentale face ca pentru majoritatea problemelor de interes practic efectele relativiste să poată fi ignorate pentru atomi până la mijlocul perioadei a cincea din Sistemul Periodic al elementelor - atomul de argint fiind citat ca exemplu de la care efectele pot deveni relevante; pentru atomii din perioada următoare, efectele relativiste pot deveni esențiale în anumite circumstanțe (ex., cazul Au citat mai sus).

7.1.2. Sisteme periodice

În sistemele chimice care cuprind o unitate centrală care se repetă periodic, simetria translațională a sistemului poate fi exploatată pentru a calcula proprietățile dorite derivate din funcție de undă. Astfel de metode care abordează extinderea mărimii sistemului prin virtutea simetriei translaționale pot fi denumite metode periodice (de exemplu, Hartree-Fock periodic, DFT periodic). Principiul se aplică în special la tratarea sistemelor cristaline, sau a celor

polimerice - unde în loc de un calcul asupra unui sistem de mii sau zeci de mii de atomi se recurge la un calcul simplu pe celula cristalină sau pe un monomer din cadrul polimerului, cu extrapolarea efectelor unităților adiacente profitând de repetitivitatea translațională de principiu a unității luate în calcul.

7.1.3. Corecții de dispersie

Metodele *ab initio* descrise până aici în general pornesc de la descrierea structurii moleculare prin prisma interacțiunilor electrostatice de tip Coulomb (implicând electronii și respectiv nucleele), care variază cu inversul pătratului distanței dintre particule. Pentru interacțiunile non-covalente slabe, în special cele de tip van der Waals, se cunoaște experimental o dependență de un ordin de mărime mai mare de pătratul distanței - de exemplu, cu puterea a șasea pentru forțele de dispersie London. În metodele *ab initio* tradiționale astfel de dependențe nu sunt descrise explicit – astfel încât descrierea interacțiunilor necovalente este problematică. În metodele care includ parametri empirici – precum cele MM, semiempirice și DFT – au fost dezvoltate modele care să includă corecții intrinseci (spre exemplu, funcționalele Myz-2X din seria de funcționale parametrizate de către Truhlar – denumite generic „funcționalele Minnesota", după numele universității undeau fost dezvoltate). O alternativă comodă o reprezintă corecțiile generice, aplicabile oricărei metode și implementate ca opțiune de același rang cu, spre exemplu, solvatarea descrisă în secțiunea 7.2, în pachete software. Corecțiile dezvoltate de Grimme (cunoscute colocvial ca „corecțiile lui Grimme") sunt de departe cele mai folosite/citate din această categorie.

7.2. Modele de solvatare

Metodele computaționale descrise până aici tratează sisteme izolate – adică unele care din punct de vedere practic pot fi descrise ca fiind în vid sau, cel mult, în fază gazoasă. Pentru a descrie interacțiunile unei molecule solvatate cu moleculele de solvent din jur, ar trebui să adăugate în mod explicit moleculele de solvent. Alegerea numărului de molecule de solvent care ar trebui adăugate în cadrul modelului pentru a obține o înțelegere realistă a efectelor de solvatare prezente în sistemul studiat nu este o problemă simplă. Se pot adăuga câteva straturi de molecule de solvent în jurul solutului și apoi se adoptă abordarea periodică (similară cu ceea ce s-a descris în secțiunea 7.1) prin care se impune o simetrie translațională în regiunea solventului departe de molecula solvatată. Această abordare ar putea funcționa pentru molecule mici; cu toate acestea, pentru sistemele de soluți mai mari ar presupune un cost de calcul ridicat, deoarece numărul de molecule de solvent adăugate în mod explicit ar trebui să fie foarte mare.

O altă modalitate de a trata problema de solvatare este de a exclude moleculele de solvent din model și de a păstra efectul lor electrostatic asupra solutului. Deoarece fiecare moleculă de solvent este caracterizată de o constantă dielectrică (care ține seama de polaritatea macroscopică a solventului), întreaga regiune din jurul moleculei de dizolvat poate fi modelată ca un continuum dielectric care este caracterizat de constanta dielectrică a moleculei de solvent. Există un avantaj computațional pentru o abordare implicată în solvent, deoarece numărul de atomi care trebuie contabilizați din punct de vedere chimic cuantic este limitat la cei ai moleculei de dizolvat.

Ideea de a utiliza un continuum dielectric pentru a calcula efectele solvatării poate fi urmărită până în anii 1920, când Max Born a aproximat energia de solvatare a unui ion într-un solvent *s* prin:

$$\Delta G_s^{ion} = -\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon} \cdot \frac{Q^2}{2R} \qquad (7.2)$$

unde ΔG_s^{ion} reprezintă energia liberă de solvatare a unui ion în solvent *s*, ε reprezintă constanta dielectrică a solventului, Q este sarcina ionului și R este raza ionică efectivă.

Constanta dielectrică, cunoscută și sub numele de permitivitate, măsoară polarizabilitatea unui material dielectric (=un izolator care este polarizat atunci când este supus unui câmp electric). Vidul are cea mai mică polarizabilitate posibilă și valoarea sa este setată prin definiție la 1 (i.e. $\varepsilon_0 = 1$). Polarizabilitățile mai mari corespund valorilor ε mai mari. De exemplu, molecula permanent polară H_2O are o constantă dielectrică ε=80. La extremă, când $\varepsilon \to \infty$, un corp dielectric devine în fapt conductor. Un mediu dielectric care înconjoară două sarcini scufundate va ecrana interacțiunea lor. Deoarece fiecare sarcină individuală va trebui acum să interacționeze electrostatic și să polarizeze mediul dielectric, cele două sarcini pot interacționa acum numai prin acea parte a sarcinii proprii care nu este implicată în interacțiunea cu mediul dielectric. Cu cât mediul dielectric este mai polarizabil, cu atât mai puțină sarcină rămâne disponibilă pentru interacțiunea directă dintre cele două sarcini imersate. În situația limită a unui mediu conductor electric, ecranarea devine completă deoarece acum, la polarizabilitate infinită, mediul va avea la dispoziție orice sarcină opusă disponibilă pentru a interacționa cu sarcina imersată. La limita opusă, în vid, nu există nicio sarcină dielectrică disponibilă care ar putea interacționa cu cele două sarcini și astfel (cel puțin pentru câmpuri electrice relativ mici) efectul de ecranare a vidului este zero.

Pentru a descrie cantitativ efectul de ecranare al unui mediu dielectric, putem începe prin a defini o măsură τ care ține cont de cantitatea de sarcină reziduală care rămâne să

interacționeze cu cealaltă sarcină prin mediul dielectric de ecranare. Această măsură este similară cu transmisia optică a unui mediu, la fel cum efectul de ecranare al dielectricului seamănă cu absorbanța optică a unui mediu. După cum sa discutat mai sus, cu cât un dielectric este mai polarizabil, cu atât efectul său de ecranare este mai eficient și, prin urmare, este disponibilă o cantitate mai mică de sarcină reziduală, τ, pentru interacțiunea transdielectrică. Astfel τ este într-o relație de proporționalitate inversă cu polarizabilitatea mediului dielectric, $\tau \sim \frac{1}{\varepsilon} \to \tau = \frac{k_\varepsilon}{\varepsilon}$. Alegând $k_\varepsilon = \varepsilon_0$ ne asigurăm că τ subunitar cu limita superioară $\tau_{max} = \tau_0 = 1$ (pentru vid) și valoarea minimă $\tau_{min} = \tau_{conductor} = 0$ (pentru un conductor perfect). Astfel, $\tau = \frac{\varepsilon_0}{\varepsilon}$. Cantitatea de sarcină ecranată este reprezentată de diferența dintre cantitatea de sarcină care poate interacționa prin vid (adică toată, τ_0) și cantitatea de sarcină reziduală rămasă să interacționeze prin mediul dielectric, τ. Prin urmare, un parametru de screening σ poate fi scris ca:

$$\tau_0 - \tau = 1 - \frac{\varepsilon_0}{\varepsilon} = 1 - \frac{1}{\varepsilon} = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon} = \sigma \quad (7.3)$$

Ceea ce reprezintă prima fracție din ecuația lui Born 7.2.

O examinare mai atentă a ecuației (7.2) relevă două cazuri limită. Primul reprezintă solvatarea în vid, cu ε=1, unde energia liberă de solvatare ia valoarea zero (într-adevăr, nicio schimbare de energie nu ar trebui să însoțească un ion care este solvatat de la vid la vid).

$$\Delta G_s^{ion} = -\frac{1-1}{1} \cdot \frac{Q^2}{2R} = 0 \equiv \Delta G_{vacuum}^{ion} \qquad (7.4)$$

Al doilea caz se întâlnește atunci când valoarea constantei dielectrice crește până la punctul care devine caracteristic materialelor conductoare. În limita conductorului perfect, ε→∞, energia liberă de solvatare devine:

$$\lim_{\varepsilon \to \infty} \Delta G_s^{ion} = \left(-\frac{Q^2}{2R}\right) \lim_{\varepsilon \to \infty} \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon} = -\frac{Q^2}{2R} \equiv \Delta G_{perfect\ conductor}^{ion} \qquad (7.5).$$

Formularea lui Born funcționează la nivel calitativ. Cu toate acestea, la scurt timp după, în anii 1930, au apărut estimări mai bune ale solvației. Astfel, Onsager a dezvoltat o formulare în ceea ce privește momentul dipol al moleculei solvatate, μ:

$$\Delta G_s^{dipole} = -\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 1/2} \cdot \frac{\mu^2}{2R^3} \qquad (7.6)$$

După care Kirkwood a generalizat formalismul energiei libere de solvatare în termeni de expansiune multipolară:

$$\Delta G_s = -\frac{1}{2}\sum_{l=1}^{\infty} f_l(\varepsilon)\frac{M_l^2}{R^{2l-1}} \qquad (7.7)$$

cu

$$f_l(\varepsilon) = \frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+x_l}; \quad x_l = \frac{l-1}{l} \qquad (7.8)$$

unde l este ordinea de expansiune multipolară, adică l=1 pentru sarcină, 2 pentru dipol, 3 pentru tripol și așa mai departe. M_l reprezintă termenul de expansiune multipol. Astfel, formulările Born și Onsager devin primii doi termeni ai expansiunii lui Kirkwood. Deoarece nu era disponibilă nicio procedură experimentală pentru măsurătorile multipolare, ecuația 7.7 nu a putut fi verificată până când protocoalele de calcul care ar putea calcula acești termeni au devenit accesibile.

Primele abordări computaționale au apărut în anii 1980 sub forma metodei câmpului de reacție auto-consistent (SCRF). Mai târziu, a fost dezvoltat modelul continuum polarizabil (PCM) și la începutul anilor 1990 a fost propus modelul de ecranare tip conductor (COSMO). Acest lucru a condus la o corecție sub formă de conductor a modelului PCM (C-PCM) și la dezvoltarea mai precisă a COSMO-Real Solvent (COSMO-RS) și a modelului COSMO - Segment Activity Coeficient (COSMO-SAC).

7.3. Evoluția în timp a sistemelor

Toate considerentele chimice cuantice la care se face referire până aici sunt aplicate condițiilor staționare (sisteme care sunt considerate constante în timp, deci independente de timp). De exemplu, soluțiile ecuației Schrödinger care descrie atomul de hidrogen, care sunt utilizate ca funcție de bază în marea majoritate a cazurilor, sunt ele însele soluții ale unei probleme independente de timp. Cu toate acestea, procesele care se află într-o stare continuă de schimbare trebuie descrise prin abordări dependente de timp. O astfel de abordare este de a începe de la ecuația Schrödinger dependentă de timp, în timp ce o abordare diferită implică perspectiva funcțiilor lui Green. În cadrul abordării dependente de timp, o soluție dependentă de timp oferă o privire, o proiecție statică a unui fenomen altfel dinamic.

Teoria funcțională a densității a fost în cele din urmă generalizată în 1984 pentru procesele dependente de timp sub forma TD-DFT (teoria funcțională a densității dependente de timp). Ca descendent direct al ecuației Schrödinger dependentă de timp, abordarea TD-DFT permite tratarea fenomenelor non-staționare (sisteme care se schimbă în timp). Abordarea

începe prin extinderea hamiltonianului, $\hat{H}(t)$, cu un potențial extern care este variabil în timp, $\hat{V}_{ext}(t)$:

$$\hat{H}(t) = \hat{T} + \hat{V} + \hat{V}_{ext}(t) \qquad (7.9).$$

In ecuația 7.9, $\hat{T}$ cu un potențial extern care este variabil în timp în timp ce $\hat{V}$ este operatorul energetic potențial asociat cu interacțiunile coulombice din cadrul sistemului. Potențialul extern, $\hat{V}_{ext}(t)$, poate fi, de exemplu, un impuls electromagnetic care poate face ca sistemul să se îndepărteze de starea sa fundamentală și să adopte diverse stări excitate. Ecuația Schrödinger care raportează un Hamiltonian dependent de timp adoptă, de asemenea, o formă dependentă de timp:

$$\hat{H}(t)\Psi(t) = i\hbar\frac{d}{dt}\Psi(t) \qquad (7.10).$$

În general, TD-DFT este folosit de comunitatea chimică cuantică pentru a studia stările excitate ale moleculelor, deoarece această abordare este mai puțin costisitoare din punct de vedere computațional decât metodele CI. Acest potențial extern, totuși, poate fi explicat pentru mult mai multe fenomene dependente de timp - cum ar fi excitația rotațională și vibrațională a moleculelor în contextul mișcării adiabatice a nucleelor, ciocnirea ion-atom de energie scăzută și, de asemenea, interacțiunea atomilor cu câmpuri laser. Deși este mai rar întâlnit, potențialul extern TD-DFT poate fi folosit și pentru studiul conductanțelor moleculare individuale. Cu toate acestea, acest lucru este rezolvat mai des prin utilizarea metodelor bazate pe funcții ale lui Green.

Funcțiile lui Green au fost dezvoltate în contextul clasic al electrodinamicii, unde au fost definite ca inverse ale operatorilor diferențiali. Ele au fost reînviate în contextul teoriei cuantice de către Julian Schwinger în lucrarea sa de pionierat privind electrodinamica cuantică (QED). Funcțiile Green produc așa-numitele soluții de propagare care, așa cum sugerează numele, țin cont de propagarea unui sistem și astfel pot fi utilizate pentru a descrie fenomenele de flux de electroni. Funcția lui Green $G(x, x')$ a ecuației lui Schrödinger poate fi notată ca

$$[E - \hat{H}]G(x, x') = \delta(x - x') \qquad (7.11)$$

unde E este energia sistemului, H operatorul hamiltonian, $G(x, x')$ funcția lui Green care descrie propagarea sistemului din *x* la *x'*, iar $\delta(x - x')$ este funcția Dirac.

Metodele bazate pe funcții ale lui Green sunt invocate în fenomene diverse, inclusiv în sistemele biologice implicate în procesele de transfer de electroni, de la procese anaerobe și

aerobe până la fotosinteză. De asemenea, și într-un domeniu de cercetare interesant care s-a dezvoltat în ultimele 3 decenii: știința electronicii cu o singură moleculă, un domeniu inter-disciplinar care se suprapune chimiei organice, electrochimiei, electronicii, nanotehnologiei, fizicii stării solide și chimiei cuantice. Miezul acestui domeniu se află într-un concept pur mecanic cuantic, și anume în efectul de tunelare cuantică. Acest fenomen explică modul în care unele procese, care într-o viziune normală, clasică a lumii, ar necesita o anumită cantitate de energie pentru a avea loc, se întâmplă de fapt chiar și la cantități mai mici de energie.

Tunelarea cuantică este o consecință subtilă a principiului de incertitudine al lui Heisenberg și este explicată de obicei în termeni de dualitate undă-particulă. O particulă în mișcare care posedă un impuls p mai mic decât impulsul necesar pentru a depăși o barieră potențială $p_{barieră}$ va avea o incertitudine de poziție Δx și o incertitudine a impulsului, Δp (vezi partea stângă a Figura 7.2). Când se apropie de bariera potențială, incertitudinea în poziția particulei scade, deoarece există o cantitate mai mică de spațiu disponibil pentru delocalizare. În virtutea principiului de incertitudine al lui Heisenberg, scăderea incertitudinii în poziția particulei va duce la o creștere a incertitudinii de impuls a particulei. Când este aproape de bariera potențială, cantitatea de Δp acumulată în detrimentul Δx scăzut poate fi suficientă pentru a susține pasajul superior al barierei (partea dreaptă a Figurii 7.2). Aceeași linie de gândire poate fi urmată prin varianta energie-timp a principiului incertitudinii. Acum, bariera potențială este privită ca energia necesară pentru a o depăși. Cu cât particula se mișcă mai aproape de bariera potențială, cu atât mai puțin timp îi va rămâne până când va ajunge la ea. Aceasta, la rândul său, restrânge cantitatea de timp disponibilă pentru detemporalizare și, astfel, permite o creștere a incertitudinii energetice a particulei. Din nou, când este aproape de ea, particula poate acumula suficient ΔE pentru a depăși bariera potențială, $E_{potențial}$.

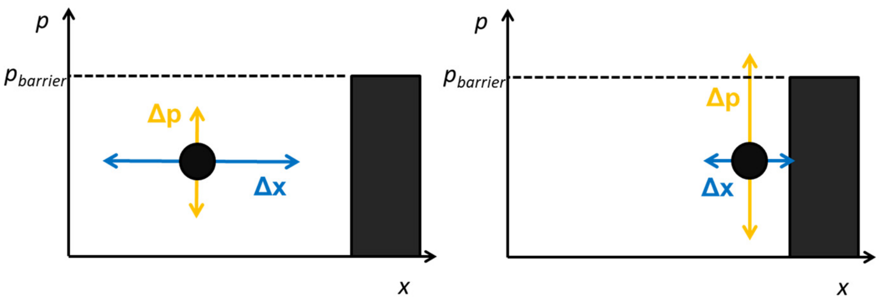


Figura 7.2. Tunelarea cuantică printr-o barieră de energie potențială.

În domeniul metodelor MM (și, mai recent, de asemenea în domeniul celor *ab initio*) efectul temperaturii asupra unui sistem este descris prin atribuirea de poziții nucleelor altfel

decât cele identificate drept minime energetice. Magnitudinea și/sau secvența deplasării de la minim ar reflecta „încălzirea” probei – iar reiterarea suficient de coerentă a procedurii poate fi privită ca o simulare a comportamentului moleculei în timp – așadar calcule de „dinamică moleculară”.

7.4. Metode hibride QM/MM

Metode hibride QM/MM combină calculele de mecanică cuantică de înalt nivel, aplicate unui strat al unui sistem cu o metodă mai simplă, aplicată întregului sistem. Pot fi realizate astfel calcule precise pe sisteme mari (clusteri sau macromolecule) luând în considerare doar zona de interes fără a ignora restul sistemului.

Au fost dezvoltate diverse metode, cu aplicații ce prezintă un interes din ce în ce mai mare:

- Metoda IMOMM [9] *(Integrated Molecular Orbital + Molecular Mechanics)* – este o metodă cu două straturi în care un calcul OM de înalt nivel este combinat cu mecanica moleculară. De exemplu, metoda IMOMM a fost folosită la investigarea reacțiilor de polimerizare cu cataliză organometalică [10].
- IMOMO [11] *(Integrated Molecular Orbital + Molecular Orbital)* – este o metodă cu două straturi ce combină două calcule: unul de nivel înalt și celălalt de nivel scăzut. Această metodă poate fi folosită la calcularea energiilor de disociere a legăturilor pentru molecule mari [12].
- ONIOM [13] *(Our own N-layered Integrated molecular Orbital molecular Mechanics)* – este o tehnică care tinde să înlocuiască celelalte două metode care sunt de fapt submetode ale sale. ONIOM este o metodă generală pe trei nivele, permițând combinarea oricărei metode de înalt nivel, cu oricare metodă de nivel scăzut sau mediu.

8. Considerații aplicative asupra calculului proprietăților sistemelor moleculare

8.1. Energii

Prima proprietate de interes la un calcul în chimia computațională – și principalul parametru după care se face căutarea unui punct staționar pe suprafața de potențial (vezi Capitolul 2) este energia structurii. Un calcul *ab initio* oferă o energie corespunzătoare relativă separării infinite între nuclee și electroni, această stare fiind starea de zero. Energia *ab initio* a speciei respective este valoarea negativă a energiei necesare disocierii complete (la o separare infinită) în electroni și nuclee sau cu alte cuvinte energia cedată de electroni și nuclee atunci când formează specia respectivă.

Prin energia *ab initio* se înțelege energia electronică (calculată prin metoda HF sau printr-o metodă de corelare) la care se adaugă repulsia internucleară:

$$E_{HF}^{totală} = E_{HF} + V_{NN} \qquad (8.1)$$

iar în mod similar, energia obținută cu ajutorul unei metode de corelare este:

$$E_{corelare}^{totală} = E_{corelare} + V_{NN} \qquad (8.2)$$

Dacă energia *ab initio* a fost corectată prin adăugarea energiei punctului de zero (EPZ) rezultă energia totală internă la zero Kelvin:

$$E_{0K}^{totală} = E^{totală} + EPZ \qquad (8.3)$$

La sfârșitul oricărui calcul *ab initio* este dată energia totală (HF sau corelare); dacă se dorește includerea EPZ pentru a obține $E_{0K}^{totală}$ este necesar un calcul de frecvențe.

În general energiile sunt exprimate și prelucrate de către programele de chimie computațională în unități atomice (a.u., sau hartree), dar apoi pentru diverse aspecte derivate ulterior se folosesc și altele – ca de exemplu electron-volții (eV), kcal/mol sau (k)J/mol. Deși aceasta din urmă este unitatea de măsură SI pentru energie, pentru scopuri practice, în special în studiile cu context experimental, sunt raportate în literatură mult mai des valorile în kcal/mol – la care se va face apel și în cele ce urmează.

Într-un pachet software tipic precum Gaussian, energiile moleculelor sunt listate în hartree cu 6-8 zecimale în funcție de setările alese. Această limită descrie măsura efortului de identificare a unui punct staționar pe suprafața de potențial; la o energie listată cu 7 zecimale în hartree corespunde (cu un factor de conversie de 625,51 hartree – 1 kcal/mol) o energie în

kcal/mol listată cu o limită asumată a erorii de cca 0,001 kcal/mol. Aceasta este limita de precizie asumată de program – dincolo de orice limitare a tipului de algoritm ales (HF, DFT etc).

Reproducerea valorilor absolute ale energiilor unui sistem chimic poate fi de interes în anumite ramuri ale chimiei – în special pentru sisteme foarte mici, iar pentru acele cazuri s-au descris în Capitolul 4 abordări axate pe căutarea unor energii cât mai precise. Majoritatea sistemelor de interes experimental sunt însă de obicei mult prea mari pentru a face acei algoritmi aplicabili. „Precizia chimică" definită de Pople la 10 kJ/mol (2,4 kcal/mol) este o limită mult mai puțin ambițioasă decât cei 0,001 kcal/mol asumați de către pachetele de software. Mai mult, chiar și metodele compozite de mare precizie prezentate la finalul Capitolului 4 coboară cu limita de precizie până la abia 0,5 kcal/mol. Unele metode parametrizate (fie ele DFT, sau (semi)empirice) pot îmbunătăți oarecum această barieră – dar nu cu mult și nu pentru toate sistemele chimice. Spre comparație, energia unei legături de hidrogen tipice este de cca 5 kcal/mol, iar cele ale unei legături covalente simple carbon-carbon sau oxigen-oxigen sunt de cca 80 și respectiv 35 kcal/mol. Astfel, metode computaționale dintre cele mai precise pot avea erori de până la 10% în descrierea unei legături de hidrogen. Pentru metodele aplicabile pe sisteme mai mari (deci cu acuratețe mai mică, cu erori de câteva kcal/mol) erorile în descrierea unei legături de hidrogen pot fi de chiar și de 50% - iar în descrierea legăturilor covalente simple valorile pot fi în intervalul 1-10%. Acesta este unul dintre motivele pentru care energiile (ca și majoritatea celorlalte proprietăți derivate computațional) sunt în general examinate în mod relativ în interiorul unei serii de compuși cu proprietăți similare, mai degrabă decât în valori absolute. În acest fel sensul fizic al valorilor discutate, ca energii relative, este mai credibil și precizia metodei mai bună. Din astfel de considerente, listarea valorilor energiilor se face fie cu toate zecimalele în hartree (de obicei în anexele articolelor științifice mai degrabă decât în corpul lor) pentru a identifica exact minimul descris, fie, mai des, ca energii relative în kcal/mol – caz în care nu se recomandă detalierea dincolo de prima zecimală (în fapt, cum s-a arătat mai sus, eroarea metodei este în general deja în domeniul unităților, nu al zecimalelor în kcal/mol).

8.2. Geometrii

Geometriile moleculare sunt descrise în general în rapoartele de chimie computațională prin valorile distanțelor între atomi (în special lungimile de legătură), ale unghiurilor de legătură sau unghiurilor diedre, ce sunt definite de două, trei și respectiv patru nuclee atomice. La comparația cu structuri experimentale trebuie să ținem cont că geometriile calculate

corespund unei molecule cu nuclee fixe, deci fără o energie de zero, în timp ce geometriile experimentale sunt o medie a amplitudinilor diverselor vibrații. Cele mai folosite metode experimentale pentru determinarea parametrilor geometrici sunt difracția de raze x, difracția de electroni și spectroscopia de microunde. Difracția de raze x determină geometria în rețeaua cristalină pe când calculele obișnuite determină geometria în fază gazoasă (deși se pot face calcule cu luarea în considerare a efectelor de solvent, de exemplu).

Dacă ținem cont de erorile de 1-10% în energii, discutate în secțiunea 8.1, sunt de așteptat erori similare și în parametrii geometrici. De aceea, listarea distanțelor sau unghiurilor cu mai mul de 3 cifre semnificative nu are sens fizic – cu excepția, eventual, a situațiilor în care se compară între ele sisteme foarte înrudite și se urmăresc tendințe în cadrul acelui set. Pentru sisteme clasice și bine studiate experimental, precum cele organice, cele 3 cifre semnificative dintr-o legătură (așadar, cu două zecimale dacă se folosește Å ca unitate de măsură – ceea ce este tipic) pot fi privite cu încredere. Pe de altă parte, în sisteme problematice precum cele coordinative cu legături metal-ligand având suprafețe de potențial mai plate, erorile sunt de regulă de 0,01 – 0,05 Å și pot ajunge până la ordinul a 0,5 Å – ceea ce, din nou, procentual oglindește precizia de determinare a energiilor discutată în secțiunea 8.1.[4,5]

Predicțiile structurale pot deveni problematice în special atunci când sunt implicate legături/interacțiuni necovalente și respectiv centri de metale tranziționale. Spre exemplu, într-un studiu asupra structurilor peptidice de tip secundar precum helixurile alfa, s-a constatat că niciuna dintre metodele disponibile în prezent nu poate reproduce rezonabil structura de ansamblu a peptidei nici măcar setul relativ restrâns de modele considerate pentru testare.[6,7]

8.3. Momente de dipol

Momentul de dipol a două sarcini $+q$ și $-q$ separate de o distanță r este vectorul qr, cu direcția de la $-q$ la $+q$. Momentul de dipol al unei mulțimi de sarcini q_1, q_2, q_3 … q_n cu vectorii de poziție corespunzători r_1, r_2, r_3,…,r_n este:

$$\mu = \sum_{1}^{n} q_i r_i \tag{8.4}$$

Așadar, momentul de dipol al unei molecule este determinat de sarcinile și pozițiile electronilor și nucleelor componenți. Trebuie făcute două observații: valoarea sa reprezintă o medie deoarece mișcarea electronilor și a nucleelor provoacă o fluctuație a momentului de dipol astfel încât chiar și un atom poate avea un moment de dipol temporar nenul. De asemenea, în general se discută despre momente de dipol în cazul moleculelor neutre şi nu al ionilor,

deoarece momentul de dipol al unei specii cu sarcină nu este unic ci depinde de alegerea punctului de coordonate de la care se măsoară vectorii de poziție.

Pentru a realiza un calcul *ab initio* al momentului de dipol al unei molecule acesta trebuie exprimat în termenii funcțiilor de bază ϕ, coeficienților c şi geometriei. Cele mai bune rezultate sunt cele obținute în urma unui calcul HF/6-31G*, care sunt în medie cu 0,3 D mai mari decât valorile experimentale. Dacă se doreşte obținerea unor valori mai precise (eroare sub 0,1 D) trebuie folosite metode de corelare și seturi de bază mai mari (care să includă funcții de polarizare).

8.4. Sarcini și ordine de legătură

Conceptul de sarcină într-o moleculă este legat de momentul de dipol. Pot apărea însă confuzii deoarece sarcina unui atom dintr-o moleculă nu este măsurabilă, deci nu există o metodă teoretică corectă de calculare a sarcinii pe un atom dintr-o moleculă.

Atât măsurătorile cât și calculele au dificultăți în a defini ce se înțelege prin "atomi dintr-o moleculă". Dacă se ia ca exemplu molecula de HBr, nu se poate spune cu precizie unde se termină un atom și unde începe celălalt. Sarcina electronică din spațiul respectiv se poate afla prin integrarea densității electronice pe tot spațiul respectiv (densitatea electronică este pătratul funcției de undă; se vor lua în considerare doar orbitalii ocupați).

Atribuirea sarcinilor și ordinelor de legătură complică calcularea numărului de electroni 'aparținând' unui atom sau 'împărțiți' între doi atomi, adică 'populația' electronică pe sau între atomi, altfel spus se zice să aceste calcule implică analiza populațională.

Sunt disponibile în general numeroase metode de analiză de populație – unele foarte complexe și detaliate. Este de subliniat însă că toate depind de precizia metodelor care generează obiectul acțiunii analizei de populație, adică densitatea electronic, respectiv funcțiile de undă. În unele cazuri, asta înseamnă că și cele mai versatile/complexe metode de analiză de populație vor da rezultate nu doar imprecise cu chiar lipsite de semnificație fizică.[4,5]

8.4.1. Analiza populațională Mulliken

Cea mai simplă schemă și cea mai comun folosită/implementată în calculele *ab initio* este analiza populațională Mulliken. Aceasta este o modalitate de atribuire a sarcinilor prin împărțirea suprapunerii orbitale între atomii implicați. Metoda este oarecum arbitrară deoarece sarcinile atomice nu sunt observabile din punctul de vedere al mecanicii cuantice.

Ne reamintim de la teoria *ab initio* că fiecare orbital molecular este suma unor funcții atomice:

$$
\begin{aligned}
\phi_1 &= c_{11}\chi_1 + c_{21}\chi_2 + \cdots + c_{m1}\chi_m \\
\phi_2 &= c_{12}\chi_2 + c_{22}\chi_2 + \cdots + c_{m2}\chi_m \\
\vdots & \quad \vdots \qquad \vdots \qquad \ddots \qquad \vdots \\
\phi_m &= c_{1m}\chi_2 + c_{2m}\chi_2 + \cdots + c_{mm}\chi_m
\end{aligned}
\tag{8.5}
$$

Aici setul de bază $\{\chi_1, \chi_2,\ldots, \chi_m\}$ rezultă din orbitalii moleculari ϕ_1, ϕ_2,…, ϕ_m. Unui atom îi pot corespunde mai multe funcții de bază astfel că c_{si} este coeficientul funcției de bază s. Ridicând la pătrat și integrând pe tot spațiul:

$$
\int |\phi_i|^2 \, d\mathrm{v} = 1 = c_{1i}c_{1i}S_{11} + c_{2i}c_{2i}S_{12} + \ldots + 2c_{1i}c_{2i}S_{12} + \ldots \tag{8.6}
$$

Integrala este unu deoarece probabilitatea existenței electronului undeva în orbitalul întins pe tot spațiul este unu iar integralele de suprapunere S_{ii} sunt de asemenea unitatea.

Modelul Mulliken consideră că fiecare electron contribuie cu o 'fracție de electron' $c_{ri}c_{si}S_{rs}=c_{rs}^2$ la funcția de bază χ_r și cu o 'fracție de electron' $2c_{ri}c_{si}S_{rs}=c_{rs}^2$ la regiunea de suprapunere χ_r/χ_s. Dacă orbitalii moleculari ϕ_i sunt n_i electronici atunci contribuțiile ϕ_i la populația funcției de bază χ_r și a regiunii de suprapunere dintre χ_r și χ_r sunt:

$$
\begin{aligned}
n_{\mu,i} &= n_i c_{\mu i}^2 \\
n_{\mu/\nu,i} &= n_i (2c_{\mu i}c_{\nu i}S_{\mu\nu})
\end{aligned}
\tag{8.7}
$$

Contribuțiile totale din partea tuturor orbitalilor moleculari la populația electronică din ϕ_μ și din regiunea de suprapunere dintre χ_μ și χ_ν sunt:

$$
\begin{aligned}
n_{\mu,i} &= \sum_i n_{\mu,i} = \sum_i n_i c_{\mu i}^2 \\
n_{\mu/\nu,i} &= \sum_i n_{\mu/\nu,i} = \sum_i n_i (2c_{\mu i}c_{\nu i}S_{\mu\nu})
\end{aligned}
\tag{8.8}
$$

Sumele se referă la orbitalii moleculari ocupați deoarece pentru orbitalii moleculari virtuali n_i=0. n_r reprezintă populația Mulliken netă a funcției de bază χ_μ iar $n_{\mu/\nu}$ este populația Mulliken de suprapunere corespunzătoare perechii de funcții de bază χ_μ şi χ_ν. Suma celor două este chiar numărul total de electroni din moleculă. n_μ și n_ν sunt folosite la calcularea sarcinilor atomice. Populația Mulliken brută este o încercare de reprezentare a populației electronice totale fiind definită ca suma dintre populația netă n_μ plus o jumătate din populația Mulliken de suprapunere $n_{\mu/\nu}$ care implică orbitalul ϕ_μ:

$$
N_\mu = n_\mu + \sum_{\nu \neq \mu} n_{\mu/\nu} \tag{8.9}
$$

Pentru a obține sarcina pe un atom A se calculează populația sa brută:

$$
N_A = n_\mu + \sum_{\mu \in A} N_\mu \tag{8.10}
$$

Aceasta este o sumă peste toate funcțiile de bază χ_μ aparținând atomului A și toate regiunile de suprapunere cu alte funcții de bază χ_ν. Sarcina Mulliken netă pe atomul A este suma algebrică a sarcinilor datorate electronilor și nucleului:

$$q_A = Z_A - N_A \qquad (8.11)$$

Ordinul de legătură dintre atomii A şi B este populația totală pentru regiunea de suprapunere A/B:

$$b_{AB} = \sum_{\mu,\nu \in A,B} n_{\mu/\nu} \qquad (8.12)$$

Deoarece formulele de calculare a sarcinilor și a ordinelor de legătură implică însumarea coeficienților funcțiilor de bază și integralele de suprapunere, ele pot fi exprimate ca matrici de densitate (P) și de suprapunere (S). Elementele matricii de densitate sunt:

$$P_{\mu\nu} = \sum_{i=1}^{n} c_{\mu i} c_{\nu i} \qquad (8.13)$$

Elementul de matrice P_{rs} este însumat peste toți orbitalii ocupați iar elementele matricii de suprapunere sunt chiar integralele de suprapunere $S_{\mu\nu}=\int\phi_\mu\phi_\nu dv$. (8.14)

Matricea (PS) obținută prin înmulțirea elementelor corespunzătoare ale P și S are elementele:

$$(PS)_{\mu\nu} = P_{\mu\nu} S_{\mu\nu} = 2\sum_{i=1}^{n} c_{\mu\nu} c_{\mu\nu} S_{\mu\nu} \qquad (8.15)$$

Elementele diagonale ale (PS) sunt

$$(PS)_{\mu\mu} = P_{\mu\mu} S_{\mu\mu} = 2\sum_{i=1}^{n} c_{\mu i}^2 \qquad (8.16)$$

Pentru o moleculă closed-shell în stare fundamentală sunt câte doi electroni în fiecare orbital molecular astfel că ecuația 3.8 poate fi scrisă:

$$n_\mu = 2\sum_{i=1}^{n} c_{\mu i}^2 \quad \Rightarrow \quad n_\mu = (PS)_{\mu\mu} \qquad (8.17)$$

iar elementele matricii (PS) pot fi scrise:

$$n_{\mu/\nu} = 2\sum_{i=1}^{n} (c_{\mu i} c_{\mu i} S_{\mu\nu}) \quad \Rightarrow \quad n_{\mu/\nu} = (PS)_{\mu\nu} \qquad (8.18)$$

Matricea (PS) rezultată se numește matrice populațională:

$$(PS) = \begin{pmatrix} n_1 & \frac{1}{2}n_{1/2} & \cdots & \frac{1}{2}n_{1/m} \\ \frac{1}{2}n_{2/1} & n_1 & \cdots & \frac{1}{2}n_{1/m} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{1}{2}n_{m/1} & \frac{1}{2}n_{m/2} & \cdots & n_m \end{pmatrix} \qquad (8.19)$$

8.4.2. Analiza populațională naturală

Analiza populațională naturală (NPA) [3, 40] este o metodă de transformare a unei funcții de undă date într-o formă localizată a elementelor monocentrice (perechi neparticipante) și bicentrice (legături) ale structurii Lewis.

În cazul acestei analize orbitalii atomici ai setului de bază sunt transformați via orbitali atomici naturali în orbitali de legătură naturali care conduc la orbitali moleculari localizați: Set de bază → NAO → NHO → NBO → NLMO.

Pentru o legătură localizată σ_{AB} între atomii A și B orbitalul de legătură (NBO) este format din hibrizii ortogonali h_A și h_B:

$$\phi_{AB} = c_A h_A + c_B h_B \tag{8.20}$$

Orbitalii hibrizi (NHO) sunt compuși din dintr-un set de orbitali atomici (NAO) optimizați pentru funcția de undă aleasă. Generarea de orbitali de legătură conduce de asemenea la orbitali neocupați cei mai importanți fiind orbitalii de antilegătură:

$$\phi^*_{AB} = c_A h_A - c_B h_B \tag{8.21}$$

Orbitalii de antilegătură naturali nu trebuie confundați cu orbitalii moleculari de la teoria HF-SCF ce sunt strict neocupați și deci nu joacă nici un rol în funcția de undă sau în ceea ce privește proprietățile observabile, pe când orbitalii de antilegătură pot fi și ocupați și contribuțiile lor conduc la o anumită reducere a energiei și la schimbarea formei funcției de undă. Orbitalii parțial ocupați conduc la diferențe față de structura Lewis ideală și astfel la o mică corecție necovalentă a modelului legăturilor covalente localizate. Corecțiile sunt atât de mici încât pot fi bine aproximate ca o simplă perturbație de ordinul doi. Prin această abordare perturbativă interacțiunea donor-acceptor implicând un orbital ocupat ϕ (donor) și unul de antilegătură ϕ^* (acceptor) poate fi schematizată ca în Figura 8.1.

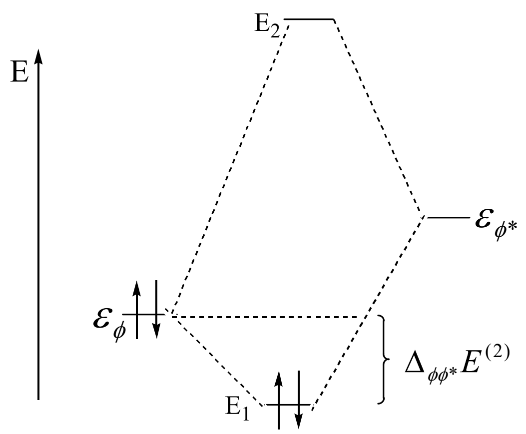


Figura 8.1. Interacțiunea perturbativă donor-acceptor implicând un orbital ocupat ϕ și unul neocupat ϕ^*, conducând la o scădere a energiei orbitalului ocupat rezultat.

Scăderea de energie este:

$$\Delta_{\phi\phi^*}E^{(2)} = -2\frac{\int(\phi F\phi^* d\text{v})^2}{\varepsilon_{\phi^*} - \varepsilon_{\phi}} \tag{8.22}$$

Rolul antilegăturilor poate fi observat prin generarea, din orbitalii NBO, de orbitali de legătura localizați, care sunt ocupați cu exact doi electroni:

$$\phi_{AB}^{OML} = \phi_{AB} + \lambda\phi_{CD} + \ldots \tag{8.23}$$

În acest caz micile contribuții ale antilegăturilor reprezintă delocalizarea orbitalului de legătură de la o structură Lewis localizată strict, la orbitali de antilegătură datorită interacțiunilor non-covalente, hiperconjugative, astfel că orbitalii moleculari localizați oferă o descriere directă a delocalizării.

Privind comparativ analiza populațională Mulliken cu analiza populațională naturală se desprind următoarele concluzii: populațiile Mulliken pot avea valori negative, care însă nu au sens fizic; distribuția de sarcină tinde să fie nerealistă în cazul complecșilor cu caracter ionic puternic. NPA este o alternativă la MPA; populația NPA reprezintă ocuparea orbitalilor atomici. Deoarece ei sunt ortogonali toate populațiile sunt întotdeauna pozitive iar suma lor dă exact numărul de electroni. Mai mult, NPA prezintă o stabilitate numerică îmbunătățită și dă o descriere mai bună a distribuției electronice în compușii cu caracter ionic puternic, cum sunt cei care conțin metale. De asemenea dependența de setul de bază este mult mai mică decât în cazul MPA.

8.5. Potențialul electrostatic

Potențialul electrostatic este o măsură a distribuției de sarcină; pentru un punct anume P acesta reprezintă cantitatea de energie necesară pentru a aduce un proton de la infinit în acel punct. Potențialul datorat unei sarcini punctiforme Z la o distanță R față de nucleu este:

$$V(P) = \int_r^{\infty} \frac{Z \times 1}{r^2} dr = \frac{Z}{R} \tag{8.24}$$

Se poate calcula astfel potențialul electrostatic al mulțimii punctelor de pe suprafața moleculei putându-se determina sarcina pe fiecare atom în parte, rezultatele fiind vizualizate cu ajutorul diverselor programe grafice.

8.6. Energiile de ionizare și afinitățile electronice; potențiale redox și pKa

Energiile de ionizare (numite și potențiale de ionizare) sunt în corelație cu afinitățile electronice și ambele implică transferul unui electron între un orbital molecular și infinit: în

primul caz este vorba despre eliminarea unui electron dintr-un orbital (până la o separarea infinită) iar în al doilea de introducerea unui electron într-un orbital virtual (sau ocupat pe jumătate).

Pentru un orbital energia de ionizare reprezintă energia necesară îndepărtării unui electron iar afinitate electronică energia eliberată la acceptarea unui electron. Acestea pot fi calculate ca diferență între energia speciei neutre și a cele ionice. Astfel conform teoriei Koopmans energia de ionizare a unei molecule reprezintă aproximativ energia orbitalului HOMO, însă afinitatea electronică nu este bine aproximată de către orbitalul LUMO.

Energiile de ionizare pot fi corelate cu potențialele redox determinate experimental. Pentru aceasta, este necesară estimarea potențialelor de ionizare ale ambelor jumătăți de reacție electrochimică. Literatura de specialitate raportează numeroase scheme de calcul pentru predicția potențialului redox. Totuși, deoarece valorile calculate pentru energiile de ionizare depind semnificativ de mărimea modelului ca și de alte particularități precum sarcina totală, modelul de solvatare, clasele de atomi implicate etc, niciuna dintre schemele propuse nu este universal utilă. Succesul lor în diverse studii de caz este limitat de parametrizări/aproximări adaptate sistemelor studiate – iar la ieșirea din zona parametrizată rezultatele nu vor mai avea nici măcar utilitate semi-cantitativă. O situație similară se întâlnește la simularea constantelor de aciditate, respectiv a pKa – întrucât și aici estimările se bazează pe diferențe de energie între modele ce diferă între ele prin sarcina totală (din cauza unui electron la calculul potențialelor redox, respectiv din cauza unui proton în cazul pKa). Dacă pentru serii înguste și bine definite de compuși (de exemplu, acizi carboxilici) eroarea de estimare a pKa din metode de chimie computațională poate fi cu mult mai mică de 10%, translatarea acelor protocoale la modele chimice complet diferite va duce la erori de până la zeci de unități de pH.[8,9]

8.7. Proprietăți magnetice și electrice

Pentru sistemele cu potențial concret de a avea mai mult de un electron neîmperecheat (ca prim exemplu aici ar fi metalele tranziționale), se pune problema prezicerii corecte a stării de spin (numărului de electroni neîmperecheați) în starea fundamentală. În special pentru metalele tranziționale, problema poate căpăta caracter multiconfigurațional, posibilele stări electronice aflându-se la diferențe de energie foarte mică între ele. Din motive detaliate în capitolele anterioare, doar metodele DFT pot în prezent aborda măcar semicantitativ această problemă. Mai important, deși literatura de specialitate abundă în afirmații contrare, diferențele de energie dintre acele stări sunt în general sub limita de precizie a metodelor disponibile;

exemplele citate în literatură de succes în predicția stărilor de spin implică un set restrâns de sisteme și eșuează dramatic la altele (fie din motive de coincidență, fie din motive de limitare a modului de parametrizare).[4,10–15]

Corelată cu cele de mai sus este și capacitatea de a descrie sistemele cu electroni neîmperecheați cu locații diferite în moleculă/sistem, când acei electroni / acele locații sunt implicați / implicate în cuplaje magnetice. Și aici, ca și la predicția stărilor de spin, nu există o metodă care să descrie corect orice sistem; în afara unei calibrări atente la experiment, predicțiile computaționale pot avea cel mult aspect semicantitativ – dar pot eșua dramatic chiar și la nivel calitativ.[15,16]

Metodele computaționale pot descrie în detaliu fluxul electronilor printr-un sistem.[17] De asemenea, efectul unui câmp electromagnetic aplicat din exterior asupra moleculei poate fi simulat.

8.8. Spectroscopie

8.8.1. În domeniul infraroșu

Calcularea frecvențelor modurilor de vibrație normale este importantă deoarece numărul de frecvențe imaginare dă informații referitoare la curbura suprafeței energetice de potențial corespunzătoare unui anumit punct: dacă structura optimizată este un minim (un punct staționar) sau o stare de tranziție (de un anumit ordin). De asemenea calcularea frecvențelor permite obținerea energiei de zero a moleculei necesară pentru comparații energetice precise.

Frecvențele modurilor de vibrație a moleculei corespund benzilor observate în spectrele de vibrație IR, Raman ale substanțelor. Se poate calcula astfel spectrul de vibrație al unei substanțe care nu a fost preparată. Benzile de vibrație neidentificate observate într-un experiment pot fi atribuite unei anumite substanțe pe baza spectrului calculat al substanței suspectate. De asemenea se poate simula spectrul unor compuși neizolabili din punct de vedere experimental (specii extrem de reactive, stări de tranziție).

Este evident că pentru un compus frecvențele trebuie calculate la același nivel (aceeași metodă și aceeași bază) cu cel folosit la optimizarea geometriei. S-a observat că valorile frecvențelor obținute în urma calculelor *ab initio* sunt puțin mai mari decât valorile experimentale, iar pentru o metodă/set de bază anume, diferența este practic constantă putând fi aplicat astfel un factor de corecție empiric. Factorii de scală sunt cuprinși între 0,90-0,91 pentru HF și 0,94-0,95 pentru metoda MP.

Benzile din spectrul IR nu reprezintă doar poziții ('frecvențele' determinate de diferite numere de undă) ci și intensități (necuantificate, dar descrise ca slabe, medii sau intense). Intensitatea unei vibrații IR este determinată de schimbarea momentului de dipol ce însoțește acea vibrație. Intensitatea benzilor IR calculate la nivel MP2 diferă cu un factor de 30% față de experiment. Nu ne putem aștepta la o asemănare de detaliu între cele două spectre, dar caracteristicile generale sunt reproduse. Probabil că cea mai mare utilitate a spectrelor de vibrație calculate prin metode *ab initio* este simularea spectrelor moleculelor necunoscute.

Ca aplicație mai specializată, sunt posibile de asemenea simulări ale spectrelor de rezonanță Raman luând în considerare lungimea de undă a laserului folosit pentru excitare.[18] De asemenea, spectrele de dicroism circular vibrațional (VCD).[19,20]

8.8.2. În domeniul UV-vis

Spectrele de absorbție electronică moleculară (denumite comun „UV-vis") rezultă ca urmare a promovării unui electron dintr-un orbital molecular ocupat al stării electronice fundamentale într-un orbital molecular virtual, producând astfel o stare excitată electronic. Calcularea cu precizie a spectrelor UV necesită metode care să descrie bine stările excitate. Metoda de interacțiune configurațională CIS și cea TD-DFT sunt de obicei folosite în prezent în acest scop. În majoritatea cazurilor cu relevanță practică, aceste calcule operează cu aproximarea excitării verticale (se calculează structurile stărilor excitate la geometria stării fundamentale). Calcularea geometriei stării excitate poate permite nu doar precizie mai bună, ci și estimarea/prezicerea spectrelor de fluorescență și a efectelor vibronice.[21] Totuși, este de notat că erorile sistematice ale metodelor citate pot fi, pentru moleculele de interes practic (relativ mari și complexe) de câteva zeci de nm; mai mult, pentru cazul dificil al centrilor de metale tranziționale poziția unei benzi de absorbție poate fi prezisă de diversele metode computaționale ca fiind oriunde între 200 și 800 nm în funcție de funcționala aleasă, modelul de solvatare sau alți parametri ai calculului.[14,18] Tratamente teoretice pentru descrierea spectrelor bazate pe lumină polarizată sunt de asemenea comun aplicate.[19,20]

8.8.3. Dincolo de domeniul IR (microunde, radio)

Prezicerea modului de interacțiune a substanțelor cu radiația din aceste domenii este relevantă pentru spectroscopiile RMN (rezonanță magnetică nucleară) și RES (rezonanță electronică de spin) și derivate (ex., ENDOR, rezonanță dublă nucleară și electronică). Valorile energiilor implicate aici sunt mult mai mici decât cele de la spectrele UV-vis – unde deja

alegerea metodei computaționale putea muta un semnal de la un capăt până la celălalt al spectrului. Suplimentar, spectrele RES și RMN se bazează pe interacțiunea probei cu câmpuri magnetice – ceea ce, după cum s-a discutat mai sus, pune de asemenea limitări serioase de precizie în cazul sistemelor cu metale tranziționale. Pentru sistemele organice însă, astfel de predicții pot avea succes fără probleme.[18,22,23]

8.8.4. Energii mari: Mössbauer, raze x

Predicții ale spectrelor Mössbauer sunt relativ comune, dar, ca și la celelalte forme de spectroscopie, adesea cu precizie mult sub cea pretinsă. Un exemplu clasic este cel al situsului activ al nitrogenazei, unde o serie de articole a descris rezonabil proprietățile magnetice ale celor 6 ioni de fier din miezul acestui situs catalitic – până când date cristalografice au adus la lumină faptul că acești ioni erau toți coordinați la un atom de carbon central a cărui existență fusese ignorată până atunci.[5,24]

Predicții asupra spectrelor de absorbție de raze x (XAS) pot fi făcute prin analizarea regiunii „edge" a acestora – adică a energiei necesare pentru expulzarea electronilor din apropierea nucleului. Partea mai spectaculoasă a XAS – adică regiunea EXAFS (extended x-ray absorption fine structure) implică deplasarea în rezonanță a electronului între atomul central și cei din vecinătate, ceea ce nu face în general obiectul chimiei computaționale ci al unor simulări mult mai simple.[25–27] O aplicație aparte privind razele x constă în folosirea chimie computaționale pentru rafinarea datelor de densitate electronică obținute experimental; dacă tradițional această rafinare folosește parametri foarte simpliști, de tipul celor din câmpurile de forțe sau mai simpli, s-a demonstrat recent că rafinarea asistată de metode de chimie cuantică este de asemenea posibilă și utilă.[28–30]

8.9. Bariere de reacție

Descrierea mecanismelor de reacție este o sarcină primordială a chimiei – deci inclusiv a chimie computaționale. După modelele descrise teoretic în Capitolul 2, astfel de reacții pot fi prezise cu precizie rezonabilă sau chiar foarte mare pentru multe cazuri. Totuși, în cazurile care depind de elemente problematice precum interacțiuni necovalente și metale tranziționale, erorile reale ale metodelor pot fi uneori, la fel ca și în cazul predicțiilor spectroscopice, complet debilitante.[10,31–33]

Bibliografie

(1) Christopher J., C. *Essentials of Computational Chemistry*; John Wiley & Sons, Ltd, 2004.

(2) Silaghi-Dumitrescu, I.; Horvath, D. *Mecanica Moleculară*; Presa Universitara Clujeana: Cluj-Napoca, Romania, 1996.

(3) Brânzanic, A. M. V.; Silaghi-Dumitrescu, R. Quale Mechanics as a Metaphysical Weltanschauung of Quantum Mechanics. *Hist. Sci. Technol.* **2023**, *13* (1), 10–33. https://doi.org/10.32703/2415-7422-2023-13-1-10-33.

(4) Silaghi-Dumitrescu, R.; Silaghi-Dumitrescu, I. DFT and the Electromerism in Complexes of Iron with Diatomic Ligands. *J. Inorg. Biochem.* **2006**, *100* (1), 161–166. https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2005.10.011.

(5) Silaghi-Dumitrescu, R. Redox Activation of Small Molecules at Biological Metal Centers. *Struct. Bond.* **2013**, *150*, 97–118.

(6) Lupan, A.; Kun, A.-Z. Z.; Carrascoza, F.; Silaghi-Dumitrescu, R. Performance Comparison of Computational Methods for Modeling Alpha-Helical Structures. *J. Mol. Model.* **2013**, *19* (1), 193–203.

(7) Silaghi-Dumitrescu, R. Computational Description of Peptide Architectures Based on Hydrogen Bonds. *Stud. Univ. Babes-Bolyai Chem.* **2010**, No. 1, 31–36.

(8) Silaghi-Dumitrescu, R.; Makarov, S. V. Siroheme-Containing Sulfite Reductase: A Density Functional Investigation of the Mechanism. *Int. J. Quantum Chem.* **2012**, *112* (3), 900–908. https://doi.org/10.1002/qua.

(9) Silaghi-Dumitrescu, R.; Reeder, B. J. J.; Nicholls, P.; Cooper, C. E. E.; Wilson, M. T. T. Ferryl Haem Protonation Gates Peroxidatic Reactivity in Globins. *Biochem. J.* **2007**, *403* (3), 391–395.

(10) Attia, A. A. A.; Lupan, A.; Silaghi-Dumitrescu, R. Spin State Preference and Bond Formation/Cleavage Barriers in Ferrous-Dioxygen Heme Adducts: Remarkable Dependence on Methodology. *RSC Adv.* **2013**, *3* (48), 26194–26204. https://doi.org/10.1039/c3ra45789c.

(11) Surducan, M.; Lup, D.; Lupan, A.; Makarov, S. V.; Silaghi-Dumitrescu, R. Electromerism and Linkage Isomerism in Biologically-Relevant FeSO Complexes. *J. Inorg. Biochem.* **2013**, *118*, 13–20. https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2012.09.013.

(12) Silaghi-Dumitrescu, R. Dioxygen Activation by Rieske Dioxygenases-Computational Studies. 1. Possible Catalytic Intermediates. *Stud. Univ. Babes-Bolyai Chem.* **2007**, *52* (2), 103–126.

(13) Attia, A. A. A.; Cioloboc, D.; Lupan, A.; Silaghi-Dumitrescu, R. Fe-O versus O-O Bond Cleavage in Reactive Iron Peroxide Intermediates of Superoxide Reductase. *J. Biol. Inorg. Chem.* **2013**, *18* (1), 95–101.

(14) Attia, A. A. A.; Cioloboc, D.; Lupan, A.; Silaghi-Dumitrescu, R. Multiconfigurational and DFT Analyses of the Electromeric Formulation and UV–Vis Absorption Spectra of the Superoxide Adduct of Ferrous Superoxide Reductase. *J. Inorg. Biochem.* **2016**, *165*, 49–53. https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2016.09.017.

(15) Brânzanic, A. M. V.; Ryde, U.; Silaghi-Dumitrescu, R. Importance of the Iron – Sulfur Component and of the Siroheme Modification in the Resting State of Sulfite Reductase. *J. Inorg. Biochem.* **2020**, *203*, 110928. https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2019.110928.

(16) Cao, L.; Ryde, U. Extremely Large Differences in DFT Energies for Nitrogenase Models. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2019**, *21* (5), 2480. https://doi.org/10.1039/c8cp06930a.

(17) Brânzanic, A. M. V.; Ryde, U.; Silaghi-Dumitrescu, R. Why Does Sulfite Reductase Employ Siroheme? *Chem. Commun.* **2019**, *55* (93), 14047–14049. https://doi.org/10.1039/c9cc05271b.

(18) Lehene, M.; Plesa, D.; Ionescu-Zinca, S.; Iancu, S. D.; Leopold, N.; Makarov, S. V; Brânzanic, A. M. V; Silaghi-Dumitrescu, R. Adduct of Aquacobalamin with Hydrogen Peroxide. *Inorg. Chem.* **2021**, *60* (17), 12681–12684. https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.1c01483.

(19) Autschbach, J. Computing Chiroptical Properties with First-Principles Theoretical Methods: Background and Illustrative Examples. *Chirality* **2009**, *21* (1E), E116–E152. https://doi.org/10.1002/chir.20789.

(20) Neese, F. Prediction of Molecular Properties and Molecular Spectroscopy with Density Functional Theory: From Fundamental Theory to Exchange-Coupling. *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253* (5–6), 526–563. https://doi.org/10.1016/j.ccr.2008.05.014.

(21) Stoean, B.; Gaina, L.; Cristea, C.; Silaghi-Dumitrescu, R.; Branzanic, A. M. V.; Focsan, M.; Fischer-Fodor, E.; Tigu, B.; Moldovan, C.; Cecan, A. D.; Achimas-Cadariu, P.; Astilean, S.; Silaghi-Dumitrescu, L. New Methylene Blue Analogues with N-Piperidinyl-Carbinol Units: Synthesis, Optical Properties and in Vitro Internalization in Human Ovarian Cancer Cells. *Dye. Pigment.* **2022**, 110460. https://doi.org/10.1016/J.DYEPIG.2022.110460.

(22) Silaghi-Dumitrescu, R.; Cooper, C. E. Transient Species Involved in Catalytic Dioxygen/Peroxide Activation by Hemoproteins: Possible Involvement of Protonated Compound I Species. *Dalton Trans.* **2005**, No. 21, 3477–3482. https://doi.org/Doi 10.1039/B505440k.

(23) Valean, A. M.; Gomez-Ruiz, S.; Lupan, A.; Silaghi-Dumitrescu, R.; Silaghi-Dumitrescu, L.; Hey-Hawkins, E.; Vălean, A.-M.; Gómez-Ruiz, S.; Lupan, A.; Silaghi-Dumitrescu, R.; Silaghi-Dumitrescu, L.; Hey-Hawkins, E.; Vălean, A.-M.; Gómez-Ruiz, S.; Lupan, A.; Silaghi-Dumitrescu, R.; Silaghi-Dumitrescu, L.; Hey-Hawkins, E. Phosphinoarylthiolato Molybdenum and Iron Complexes [M{(SC6H4-2-PPh2)-K2S,P}2(CO)2] (M=Mo, Fe): Analogous Composition – Different Structure. *Inorg. Chim. Acta* **2013**, *394*, 289–294. https://doi.org/10.1016/j.ica.2012.05.041.

(24) Doukeh, R.; Craciun, D.; Lupan, A.; Brânzanic, A. M. V.; Silaghi-Dumitrescu, R. Effect of the Coordination Environment on the Ability of Iron to Bind/Activate N2: A Theoretical

Study with Relevance to the Nitrogenase Mechanism. *Polyhedron* **2023**, 116571. https://doi.org/10.1016/J.POLY.2023.116571.

(25) Hsiao, Y.-W.; Ryde, U. Interpretation of EXAFS Spectra for Sitting-atop Complexes with the Help of Computational Methods. *Inorg. Chim. Acta* **2005**, *359*, 1081–1092.

(26) Penner-Hahn, J. E.; Eble, K. S.; McMurry, T. J.; Renner, M.; Balch, A. L.; Groves, J. T.; Dawson, J. H.; Hodgson, K. O. Structural Characterization of Horseradish Peroxidase Using EXAFS Spectroscopy. Evidence for Fe = O Ligation in Compounds I and II. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108* (24), 7819–7825.

(27) de la Riva, H.; Pintado-Alba, A.; Nieuwenhuyzen, M.; Hardacre, C.; Lagunas, M. C. First EXAFS Studies on Aurophilic Interactions in Solution. *Chem Commun* **2005**, No. 39, 4970–4972.

(28) Ryde, U.; Greco, C.; De Gioia, L. Quantum Refinement of [FeFe] Hydrogenase Indicates a Dithiomethylamine Ligand. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132* (13), 4512–4513.

(29) Cao, L.; Caldararu, O.; Ryde, U. Does the Crystal Structure of Vanadium Nitrogenase Contain a Reaction Intermediate? Evidence from Quantum Refinement. *J. Biol. Inorg. Chem.* **2020**, *25* (6), 847–861. https://doi.org/10.1007/s00775-020-01813-z.

(30) Ryde, U.; Olsen, L.; Nilsson, K. Quantum Chemical Geometry Optimizations in Proteins Using Crystallographic Raw Data. *J. Comput. Chem.* **2002**, *23* (11), 1058–1070.

(31) Attia, A. A. A.; Silaghi-Dumitrescu, R. Bacterial Nitric Oxide Reductase: A Mechanism Revisited by an ONIOM (DFT:MM) Study. *J. Mol. Model.* **2015**, *21* (5), 130. https://doi.org/10.1007/s00894-015-2679-0.

(32) Attia, A. A. A.; Silaghi-Dumitrescu, R. Nickel-Substituted Iron-Dependent Cysteine Dioxygenase: Implications for the Dioxygenation Activity of Nickel Model Compounds. *Int. J. Quantum Chem.* **2018**, *118* (13), e25564. https://doi.org/10.1002/qua.25564.

(33) Silaghi-Dumitrescu, R. A Density Functional Study of Aromatic Ring Oxygenation by Rieske Dioxygenase Active Sites. 2. Energetics of the Proposed Reaction Mechanisms. *Stud. Univ. Babes-Bolyai, Chem.* **2007**, *52* (2), 127–139.

ISBN: 978-606-37-2255-4